
**ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITA' DI BOLOGNA**

**Dottorato di Ricerca in Scienze Chimiche
XIX ciclo
(CHIM/02)**

**Studio di dispositivi optoelettronici organici a film
sottile cresciuti in Ultra Alto Vuoto**

Saverio Caria

Coordinatore: Prof. Balzani V.
(Facoltà di Chimica, Bologna)

Relatore: Prof. Berrettoni M .
(Facoltà di Chimica Industriale, Bologna)

Correlatore: Dr. Zamboni R.
(CNR-ISMN, Bologna)

Indice

1. Introduzione.....	1
1.1 Semiconduttori.....	1
1.2 OLED.....	4
1.3 Aspetti fisici di un OLED.....	9
1.3.1 Iniezione di carica	
1.3.2 Trasporto di carica	
1.3.3 Ricombinazione delle cariche	
1.3.3 Formazione e decadimento dell'eccitone	
1.4 Scopo delle tesi.....	25
 2. Parte Sperimentale.....	 30
2.1 Organic Molecular Beam Deposition.....	32
2.2 Laser Scanning Confocal Microscopy.....	39
2.3 Atomic Force Microscopy.....	45
2.4 ESCA Microscopy.....	49
2.5 Preparazione dei dispositivi.....	54
 3. Discussione.....	 60
3.1 Efficienza e stabilità nei dispositivi OLED.....	62
3.2 Degradazione degli OLED.....	79
3.2.1 Meccanismi di degradazione negli OLED	
3.2.2 Studio sulla formazione dei Dark Spot	
3.3 Ottiche Rifrattive.....	99
3.4 Nuovi Materiali.....	111
 4. Conclusioni.....	 123
 5. Riferimenti.....	 125

1. Introduzione

*Ci sono due tipi di persone: coloro che dicono a Dio,
"Sia fatto il tuo volere", e coloro a cui Dio dice:
"Va bene, allora hai fatto a tuo modo."
Clive Staples Lewis*

*Il peggior nemico della creatività è il buon gusto.
Pablo Picasso*

1.1. Semiconduttori organici

I semiconduttori organici sono una classe di materiali caratterizzati dalla delocalizzazione elettronica di legami π -coniugati fra atomi di carbonio. La mobilità delle cariche all'interno di tali materiali varia fra 10^{-5} e $10\text{cm}^2/\text{Vs}$ ⁱ. Nella figura che segue vengono rappresentati due esponenti di questa classe di composti: il tris(8-hydroxyquinolato)aluminum [**Alq₃**] e il N,N'-bis(naftalen-1-il)-N-N'-bis(fenilbenzidino) [**α -NPB**]:

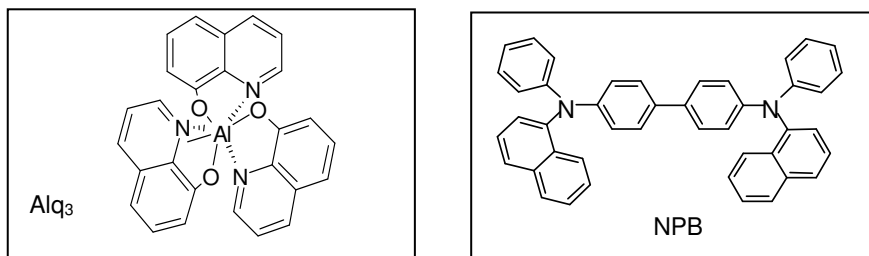


Figura 1: struttura molecolare dell'Alq₃ (a sinistra) e dell'α-NPB (a destra)

Pur essendo entrambi dei semiconduttori organici, essi hanno delle caratteristiche fisiche profondamente diverse, in particolare per quanto riguarda le proprietà di trasporto di carica. E' bene ricordare che questi due composti sono stati largamente studiati dalla comunità scientifica e sono considerati come dei sistemi molecolari modello. Essi, infatti, fanno parte di due sottoclassi diverse dei semiconduttori: l'Alq₃ fa parte dei cosiddetti "Electron Transport Materials" (**ETM**) ovvero un composto con un'elevata mobilità elettronica mentre l'α-NPB è un rappresentante dell'altra classe di semiconduttori organici, gli "Hole Transport Materials" (**HTM**). Questi ultimi sono caratterizzati da un'elevata mobilità delle cariche positive. In generale comunque la mobilità delle cariche positive nei semiconduttori organici è sempre qualche ordine di grandezza superiore alla mobilità delle cariche negative.

Nel corso degli ultimi dieci anni i materiali organici si sono affermati come mattoni fondamentali di nuovi dispositivi. Una grande varietà di sistemi molecolari sono stati impiegati con successo sia come elementi elettroattivi in dispositivi quali gli Organic Light Emitting Diodes (OLEDs), i Thin Film Transistors organici (TFT) e gli Organic Light Emitting Transistors (OLET) che come elementi fotoattivi (fotodiodi, celle fotovoltaiche, interruttori ottici ultra veloci) in dispositivi a film sottile per l'elettronica, l'optoelettronica, la fotonica e, recentemente, anche il laser.

Le ragioni di tale riuscita sono:

1. **Multifunzionalità.** I materiali organici possono essere sintetizzati con grande libertà di definizione delle proprietà chimico-fisiche desiderate. Quindi, si possono accondiscendere specifici processi di produzione con le desiderate funzionalità.

2. **Processabilità.** I materiali organici possono essere depositati come film sottile con una varietà di tecniche (da tecniche umide a quelle di ultra alto vuoto) e praticamente su qualsiasi tipo e forma di substrato voluto. La costruzione del dispositivo avviene a temperatura moderata od ambiente, rendendo possibile un'ideale integrazione ibrida con la tecnologia

del silicio, ma a basso costo e con il massimo di integrazione di multifunzionalità “all-in-one”

Lo studio delle condizioni e del meccanismo di crescita e le relazioni morfologico/strutturali in funzione delle proprietà di trasporto di carica e di emissione radiativa nei dispositivi a film sottile organico e' ancora un problema non completamente risolto e di grande importanza per applicazioni reali.

1.2. OLED

“OLED” è l'acronimo di Organic Light Emitting Diode, ovvero un dispositivo capace di convertire l'energia elettrica in energia luminosa. Questo fenomeno prende il nome di “elettroluminescenza” e, in generale, con questo termine si intende il processo che porta alla generazione di fotoni (luce) in un substrato (sia organico che inorganico) a cui è stato applicato un campo elettrico di opportuna intensità. Questo fenomeno fu osservato la prima volta da Destriauⁱⁱ nel 1936 in un composto inorganico (ZnS) e nel 1963 in un cristallo di antracene (un composto organico)ⁱⁱⁱ. Ciò che però rese importante ai fini pratici questo fenomeno fu l'esperimento condotto nel 1987 da Tang e Van Slyke^{iv} presso i laboratori

della Kodak, i quali, mediante la tecnica di termodeposizione in vuoto, costruirono un dispositivo in cui l'elettroluminescenza era generata in film sottili organici. Nacque così il primo diodo organico emettitore di luce a film sottile, meglio conosciuto come OLED. L'importanza di questa scoperta risiede nel fatto che aprì la strada per i dispositivi organici al mercato dei LED (Light Emitting Device) che dagli anni sessanta era monopolizzato dai diodi inorganici. Un passo ulteriore fu fatto nel 1990 da Richard Friend al Dipartimento di Fisica di Cambridge in Inghilterra, il quale dimostrò l'elettroluminescenza in dispositivi formati da film sottili di polimeri depositati per spin-coating^v. I vantaggi intrinseci dei materiali organici fanno sì che gli OLED possano trovar posto in numerose nicchie del mercato elettronico moderno dagli schermi ultrasottili e pieghevoli a nuovi sistemi di illuminazione.

Tale aspetto, che coinvolge lo sviluppo di nuove sorgenti luminose basate sugli OLED, ha un forte impatto nel campo del risparmio energetico e dell'impatto ambientale e verrà illustrato nel capitolo 3 dove si riportano i risultati ottenuti nelle ricerche sullo sviluppo di illuminatori flessibili.

In figura 2 è schematizzata la struttura di uno di questi dispositivi.

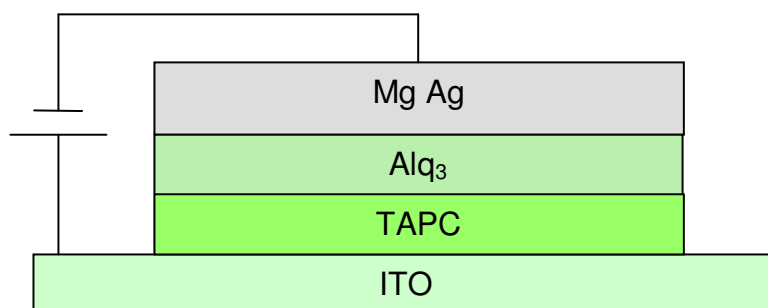


Figura 2: Schema dell'OLED costruito da Tang e Van Slyke del 1987; Alq₃: tris(8-hydroxyquinolato)aluminum, TAPC: 1,1-bis((di-4-tolylamino)phenyl)cyclohexane.

Il dispositivo rappresentato in figura è quello costruito da Tang e Van Slyke ed è formato da diversi strati impilati uno sull'altro in una struttura a "sandwich". Il primo strato dal basso è l'anodo, l'ITO (Indium Tin Oxide), un ossido conduttore e trasparente di indio e stagno, seguono due strati organici e il catodo, composto da magnesio e argento. Applicando un potenziale ai due elettrodi si ha l'iniezione di cariche nei film sottili organici: cariche negative (elettroni) dal catodo e cariche positive (buche) dall'anodo. Le cariche, guidate dal campo elettrico applicato, attraversano il dispositivo e si ricombinano all'interfaccia fra i due film organici dando origine ad un "eccitone" il quale, decadendo in uno stato energetico più stabile, cede energia sotto forma di fotone. Nella figura 3 è

raccontando lo schema dei livelli energetici di un OLED tipo quello rappresentato in figura 2: il potenziale elettrico fornisce l'energia necessaria affinché le buche e gli elettroni vengano iniettati rispettivamente nell'orbitale HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) del "HTL" (Hole Transport Layer) e nell'orbitale LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) del "ETL" (Electron Transport Layer). I livelli energetici degli orbitali HOMO e LUMO sono inclinati per via del campo elettrico applicato.

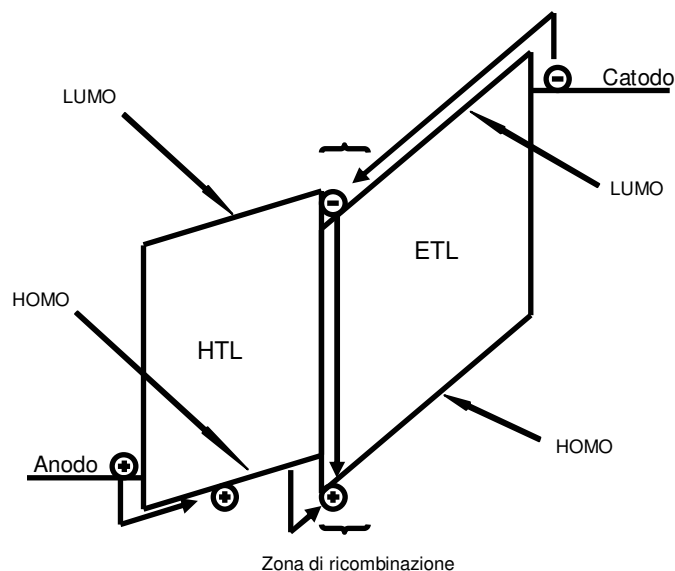


Figura 3: schema dei livelli energetici di un OLED a due componenti ai cui elettrodi è applicato un campo elettrico.

In teoria è possibile visto che la lunghezza d'onda emessa

dal dispositivo dipende dalla differenza energetica fra gli orbitali HOMO e LUMO (Highest Occupied Molecular Orbital e Lowest Unoccupied Molecular Orbital rispettivamente), produrre dispositivi che emettano luce in tutto lo spettro visibile semplicemente utilizzando (o, se ancora non esiste, sintetizzando) un composto con il desiderato gap energetico fra HOMO e LUMO. Da qui deriva la possibilità di utilizzare gli OLEDs per la creazione di schermi piatti sostituendo, quindi, gli attuali LCD che richiedono comunque una retro-illuminazione e che hanno un minore angolo visivo. Per finire, gli OLEDs possono essere costruiti su substrati flessibili, permettendo, quindi, la costruzione di schermi da arrotolare e mettere in tasca! Grazie agli sforzi di questi ultimi anni, gli OLEDs hanno mosso i primi passi nell'ambito del mercato dell'elettronica di consumo: Philips, Pioneer e Samsung hanno messo in commercio rasoi, autoradio e telefoni cellulari con schermi OLED. Tale mercato è destinato comunque a crescere, non appena saranno risolti alcuni problemi di instabilità di questi dispositivi che mostrano un notevole deterioramento della luminosità nel tempo, dovuto, in larga parte alla formazione di zone non emissive ("dark spots") all'interno del led.

1.3. Gli aspetti fisici di un OLED

La generazione di luce negli OLED avviene attraverso stadi successivi:

- ❖ Iniezione di cariche agli elettrodi
- ❖ Trasporto delle cariche attraverso gli strati organici
- ❖ Formazione di eccitoni all'interfaccia fra HTL ed ETL (o, se si utilizza, nell'Emitter Layer **EL**)
- ❖ Decadimento radiativo degli eccitoni

In realtà il processo che genera dei fotoni è solo il 4° ma risulta chiaro che, qualora uno qualunque degli stadi precedenti avesse un rendimento nullo, il rendimento del dispositivo risulterebbe inficiato.

1.3.1. Iniezione di carica in un OLED

Osservando la figura 3, in cui sono rappresentati i livelli energetici dei materiali che compongono un OLED, si possono identificare alcune grandezze fondamentali che descrivono le caratteristiche dei materiali che compongono un dispositivo:

1. Il *Vacuum Level* o livello di vuoto è definito come il livello

energetico in cui si trova un elettrone che non risente più nessuna interazione con il suo nucleo;

2. Il “*Livello di Fermi*” (E_F) è il livello energetico degli elettroni a più alta energia di un metallo;

3. L’*Energia di Ionizzazione* (IE) è l’energia che bisogna fornire ad una molecola per strappargli un elettrone (ovvero per portare un elettrone dal livello energetico HOMO al livello di vuoto);

4. L’*Affinità Elettronica* (AE) è l’energia che rilascia una molecola quando acquista un elettrone (ovvero quando un elettrone dal livello di vuoto passa all’orbitale LUMO);

5. La “Funzione Lavoro” o *Work Function* (Φ) dei metalli è l’energia che bisogna fornire ad un metallo per portargli via un elettrone (ovvero per portare un elettrone dal livello di Fermi di un metallo al livello di vuoto).

E’ importante però precisare che il termine “livello energetico” non è propriamente corretto in questo caso perché non abbiamo a che fare con molecole singole ma molecole allo

stato solito. Più che un vero e proprio “livello” energetico, in questo caso si ha a che fare con una *distribuzione Gaussiana* $g(E)$ di stati (DOS) centrato su un determinato valore energetico.

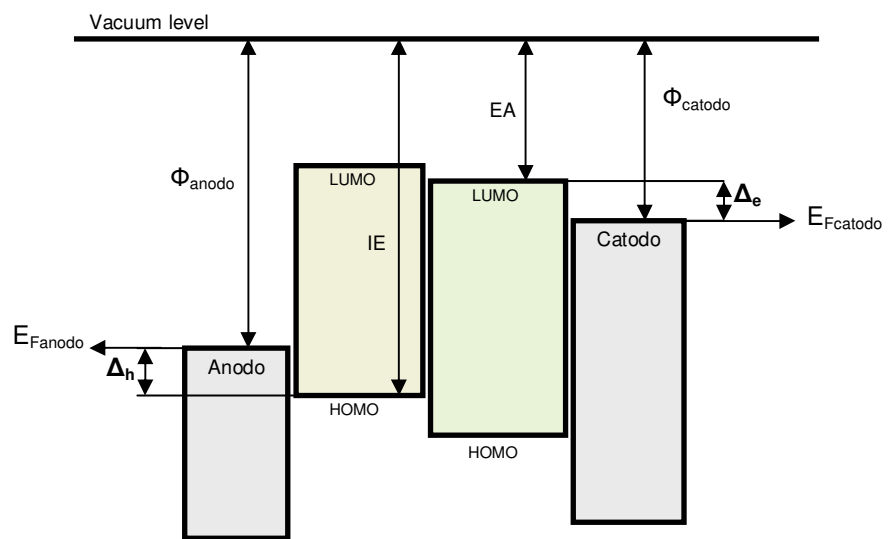


Figura 4: Schema dei livelli energetici di un OLED riferiti al livello di vuoto

Dalle suddette grandezze è possibile ricavare altri valori che possono dare informazioni utili sulle caratteristiche di un dispositivo OLED:

- ❖ Δ_h : è la barriera energetica che bisogna superare

per iniettare le buche dall'anodo ed è dato dalla differenza fra la Funzione Lavoro dell'anodo e l'Energia di Ionizzazione del HTL:

$$\Delta_h = I E_{\text{HTL}} - \Phi_{\text{anodo}};$$

❖ Δ_e : è la barriera energetica che bisogna superare per iniettare gli elettroni dal catodo ed è dato dalla differenza fra la Funzione lavoro del catodo e l'Affinità Elettronica del ETL:

$$\Delta_e = \Phi_{\text{catodo}} - E A_{\text{ETL}};$$

Andiamo ora ad analizzare alcuni modelli che descrivono alcuni dei processi fisici che portano alla generazione di luce in un OLED.

Partiamo dall'iniezione di carica dall'elettrodo: l'evento iniziale è l'iniezione di una carica (elettrone o buca) dal livello di Fermi dell'elettrodo che si trovi ad un'energia Δ dall'orbitale (ovvero dal centro del DOS) di uno stato localizzato posto ad una distanza X_0 dall'interfaccia metallo/organico (figura 4).

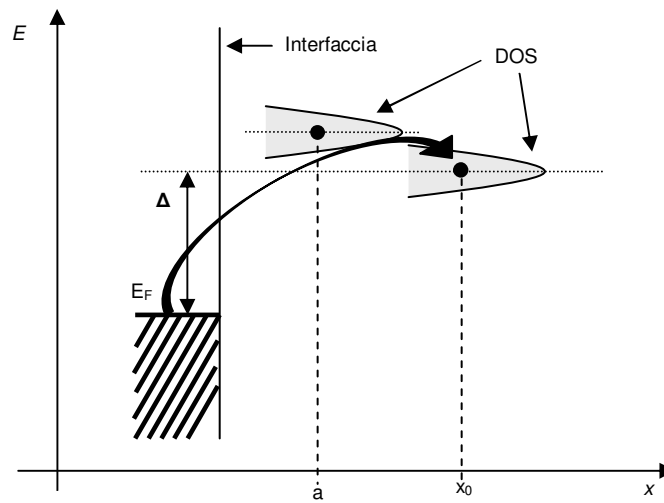


Figura 5: modello dell'evento iniziale dell'iniezione di una carica dall'elettrodo all'interno di un composto organico

L'equazione che descrive la densità dell'iniezione di carica

J_{ing} all'elettrodo è:

$$J_{ing} = ev_0 \int_a^\infty dx_0 \exp(-2\gamma x_0) w_{esc}(x_0) \times \int_{-\infty}^\infty dE' Bol(E') g[U_0(x_0) - E']$$

dove:

- e è la carica elementare;
- v_0 è la frequenza con cui si verificano i "tentativi" di una

carica di superare l'interfaccia metallo/organico (non tutti i tentativi hanno successo);

- γ è l'inverso del raggio di localizzazione del sito su cui avviene l'iniezione;
- x_0 è la distanza dall'interfaccia del sito su cui avviene l'iniezione;
- a è la distanza del sito più vicino all'interfaccia (in genere 0.6-0.7 nm);
- w_{esc} descrive la probabilità che ha una carica di evitare la ricombinazione all'elettrodo;
- $U_0(x)$ descrive il potenziale elettrostatico ad una distanza x dall'elettrodo;
- $Bol(E)$ è una funzione definita come:

$$Bol(E) = \begin{cases} \exp(-E / KT), E > 0 \\ 1, E < 0 \end{cases}$$

Inoltre:

$$U_o(x) = \Delta - \left(\frac{e^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon x} \right) - eF_0x$$

$$w_{esc} = \frac{\int_a^{x_0} dx \exp \left[-\frac{e}{kt} \left(F_0 x + \frac{e}{16\pi\epsilon_0 \epsilon x} \right) \right]}{\int_a^{\infty} dx \exp \left[-\frac{e}{kt} \left(F_0 x + \frac{e}{16\pi\epsilon_0 \epsilon x} \right) \right]}$$

In questo caso:

- ♣ F_0 è la forza del campo esterno applicato;
- ♣ ϵ è la costante dielettrica del mezzo;
- ♣ ϵ_0 è la costante dielettrica nel vuoto.

Da queste equazioni si può verificare che la densità delle cariche iniettate aumenta con il diminuire di Δ (come si poteva intuire) e con l'aumentare della temperatura. Il coefficiente della temperatura però diminuisce fortemente con l'aumentare del campo elettrico applicato fino ad invertire la tendenza ad alti valori di F . Si ricava inoltre che la varianza della funzione $g(E)$ influenza l'iniezione delle cariche, in particolare l'aumentare della varianza della densità degli stati fa aumentare la densità delle cariche iniettate, e il suo peso aumenta notevolmente con l'aumentare del valore di Δ .

L'efficienza dell'iniezione di cariche agli elettrodi e, quindi, l'ampiezza della barriera energetica relativa all'iniezione,

determina se la corrente all'interno del dispositivo sarà "Space-Charge Limited" (SCL) oppure "Injection Limited". Una condizione necessaria affinché si abbia una corrente di tipo SCL è che ad un elettrodo possano essere iniettate nell'unità di tempo più cariche di quante il dielettrico ne possa trasportare (interfaccia ohmica). In questo caso l'iniezione di carica è governata da un'equazione che deriva dalla legge di Child e, nel caso di un dielettrico di spessore L in cui sussiste la presenza di trappole poste ad energie diverse, sarà:

$$j^{SCL} \sim N_{eff} \mu e (\epsilon\epsilon_0/N_t e)^l F^{l+1}/L$$

dove:

- N_{eff} è la densità effettiva degli stati che possono trasportare delle cariche
- $l = T_c/T$
- N_t è la concentrazione delle trappole
- F = campo elettrico

Quando il contatto fra il dielettrico e l'elettrodo non è di tipo ohmico l'iniezione segue il tunneling di Fowler-Nordheim (FN)

$$j_{FN} \sim F^2 \exp[-4(m_{eff})^{1/2} H^{3/2}/heF]$$

dove:

- m_{eff} è la massa effettiva delle cariche iniettate per effetto tunneling
- h è la costante di Plank

1.3.2. Trasporto delle cariche

La mobilità delle cariche all'interno di un semiconduttore organico determina diverse proprietà di un OLED, fra cui:

- le caratteristiche elettriche del dispositivo
- la densità di carica stazionaria che rimane all'interno del dispositivo
- la corrente massima che un dispositivo può sostenere in regime di iniezione SCL
- il numero di eventi di ricombinazione di cariche che possono avvenire

Il trasporto delle cariche attraverso i film sottili avviene attraverso il “salto” (hopping) delle cariche fra siti a diversa

energia. Nel caso dei semiconduttori organici sottoforma di film sottile amorfo comunque la mobilità delle cariche ordini di grandezza inferiore rispetto a quando si trovano nella loro struttura cristallina. Inoltre dipende sia dalla temperatura che dal campo elettrico poiché entrambi accelerano i “salti” delle cariche fra siti adiacenti mentre diminuisce esponenzialmente con la diminuzione della concentrazione dei siti adatti ad ospitare la carica (hopping sites).

La probabilità del singolo fenomeno di “hopping” può essere quindi formulata come segue:

$$P^{\text{HOP}} = \beta \exp(-\Delta E/kT) \exp(-\alpha L)$$

Dove:

- β e α sono costanti di proporzionalità
- L è la distanza fra due siti
- ΔE è la differenza di energia fra i due siti

1.3.3. Ricombinazione delle cariche

La ricombinazione delle cariche in un OLED può essere interpretata come una reazione chimica di tipo bimolecolare. Consideriamo ad esempio gli elettroni (che sono le cariche minoritarie). Durante la loro migrazione verso l'anodo possono incontrare una carica positiva all'interfaccia fra ETL e HTL e ricombinarsi, oppure superare l'interfaccia e raggiungere l'anodo.

La velocità della reazione di ricombinazione può essere espressa come segue:

$$n_- = \gamma n_+ n_-$$

con:

n_- = velocità della reazione

γ = costante della reazione bimolecolare

n_+ = concentrazione delle cariche positive

n_- = concentrazione delle cariche negative

Il tempo impiegato dalle cariche che non si ricombinano per raggiungere l'anodo ad una distanza d sarà:

$$t_{tr-} = d/\mu^-F$$

con:

μ^- = mobilità delle cariche negative

F = campo elettrico

La probabilità che due cariche si incontrano è data dalla combinazione delle due equazioni appena scritte con quelle relative per le cariche positive:

$$p^{-rec} \sim [1 + (\epsilon\epsilon_0 F \mu_+ \mu_- / j L \mu_+ + \mu_-)]^{-1}$$

1.3.4. Formazione e decadimento degli Eccitoni

Quando un elettrone e una buca si incontrano all'interfaccia fra l'HTL e l'ETL danno origine ad un eccitone, ovvero uno stato eccitato all'interno di un solido molecolare. Le proprietà di tali stati eccitati sono strettamente correlati con le proprietà delle singole molecole, ma in questo caso entrano in gioco le molteplici interazioni che tale entità fisica ha con le molecole circostanti. Un eccitone, non essendo stabile energeticamente,

decade nel suo stato fondamentale emettendo un fotone. La lunghezza d'onda del fotone dipende appunto dalla differenza energetica fra lo stato eccitato e lo stato fondamentale. Durante la ricombinazione delle cariche si può avere la formazione di uno stato eccitato sia a carattere di singoletto che di tripletto, generalmente la formazione di quest'ultimo avviene con maggiore probabilità mentre la probabilità che si formi il singoletto è solo del 25%. Siccome soltanto il singoletto fluoresce, la resa quantica teorica può raggiungere al massimo il 25%.

Tale efficienza è però teorica, in quanto l'eccitone, una volta formatosi, ha la possibilità di decadere anche in maniera non radiativa. Ciò è principalmente dovuto alla sua mobilità. Esso infatti migra per alcune decine di nanometri durante il suo tempo di vita. Durante questo tempo è possibile che l'eccitone subisca diversi tipi di interazioni molecolari: collisioni con altri eccitoni (si formano tutti in una fascia di pochi nanometri all'interfaccia fra ETL e HTL) o con cariche libere visto che sono molte, specialmente quelle positive, che non si accoppiano con la carica opposta. Anche difetti strutturali presenti nei solidi molecolari possono essere centri di annichilazione.

1.3.5 Efficienza quantica

Negli OLED, come abbiamo visto, i processi che portano alla formazione di luce sono i seguenti: iniezione di carica agli elettrodi, formazione dell'eccitone e emissione di luce quando le cariche opposte si ricombinano. L'efficienza quantica $\eta(q)$ è definita come il rapporto fra il numero di fotoni emessi per unità di area e per unità di tempo rispetto al numero di cariche iniettate nel dispositivo per unità di area e per unità di tempo. Può inoltre essere divisa in efficienza quantica interna (η_{int}) e efficienza quantica esterna (η_{ext}) a seconda se si prende in considerazione o meno la perdita di fotoni dovuta a riflessioni totali interne (figura 7).

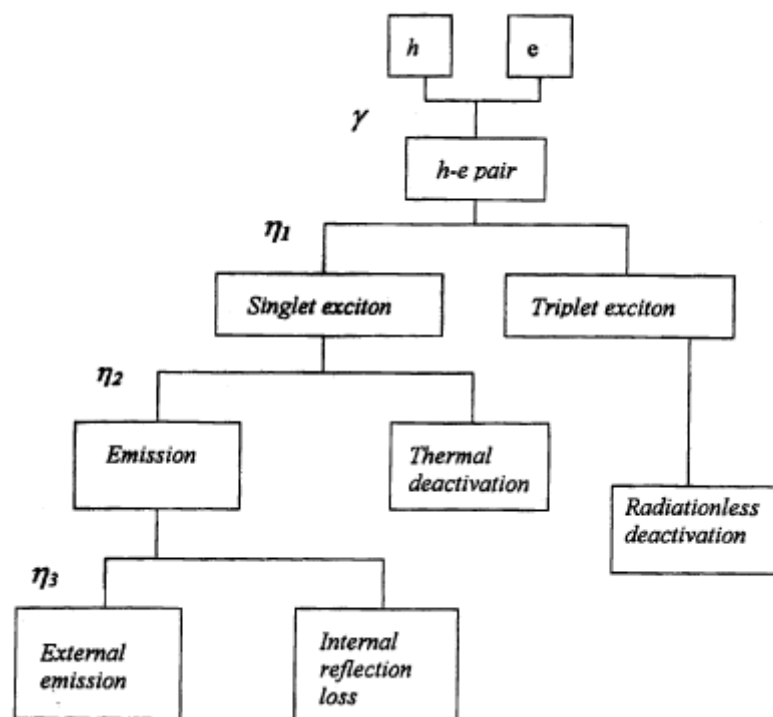


Figura 7: diagramma schematico che raffigura il processo di generazione di luce negli OLED

Dalla figura si ricava:

$$\eta_{\text{int}} = \gamma \eta_1 \eta_2$$

$$\eta_{\text{ext}} = \gamma \eta_1 \eta_2 \eta_3$$

dove:

- γ è in numero di eccitoni che si formano per unità di tempo e per unità di volume diviso per il flusso di cariche che attraversa la superficie dell'elettrodo. Il suo valore naturalmente dipende dal numero delle cariche minoritarie e non può superare il valore di 0,5 (in un caso ideale).

- η_1 è l'efficienza nella formazione di eccitoni nello stato di singoletto siccome solo il 25% delle coppie buche-elettroni può diventare singoletto il valore di η_1 al massimo può essere 0,25.

- η_2 è l'efficienza del decadimento radiativo degli eccitoni: in assenza di reazioni parassite tale valore ha come limite 1.

- η_3 rappresenta la frazione di luce che viene emessa dal dispositivo rispetto a quella prodotta nel "bulk"; tale valore si attesta all'incirca sul valore di 0,2.

Tenendo conto di tutti i fattori appena elencati, si ricava che l'efficienza teorica massima è di circa il 2-3%.

1.4. Scopo della tesi

Nel corso dei miei studi durante i tre anni di dottorato ho affrontato tematiche diverse tra loro ma unite da obiettivo comune: lo studio dei dispositivi organici emettitori di luce (OLED) con lo scopo di ottimizzarne le funzionalità: da un lato aumentandone l'efficienza e dall'altro ritardandone il deterioramento.

Come ho appena detto tale problematica ha richiesto studi ad ampio raggio (nonchè l'utilizzo di strumentazioni diverse fra loro) ma che possono essere raggruppate in tre categorie:

- Ottimizzazione delle caratteristiche fisiche dei dispositivi per migliorarne l'efficienza e la stabilità, aumentando in questo modo i valori di γ e η_2 .
- Applicazione di ottiche rifrattive ai dispositivi con lo scopo di aumentare l'efficienza di estrazione della luce (aumentando il valore di η_3) e di modellarne la distribuzione spaziale.
- Studio del meccanismo di degradazione dei dispositivi

Nel paragrafo precedente ho descritto i fenomeni fisici che avvengono all'interno di un dispositivo OLED e che portano alla generazione di luce. Ognuno dei fenomeni descritti è

fondamentale per la generazione di luce, in quanto tutti contribuiscono all'efficienza finale del dispositivo. La resa di tali processi è d'altra parte fortemente influenzata dalla morfologia dei film che compongono gli OLED. Si è quindi cercato di “manipolare” la morfologia dei film sottili variando i parametri di crescita dei film stessi. Dopo la preparazione di un OLED, le sue proprietà opto-elettroniche risultano instabili nel tempo, probabilmente a causa di cambiamenti morfologici dei film organici dopo la preparazione. I nostri sforzi sono stati, quindi, convogliati verso la ricerca delle cause e delle possibili soluzioni a tale comportamento variabile. Alla luce dei risultati ottenuti dai led preparati con polimeri, si è cercato di valutare la variazione delle caratteristiche dei campioni a seguito di trattamenti termici degli stessi dopo la preparazione.

Oltre al problema della stabilità degli OLED, si è affrontato il problema dell'estrazione della luce poiché più del 80% dei fotoni prodotti dal decadimento radiativo degli eccitoni non riesce ad uscire dal dispositivo. Costruendo una matrice di micro-lenti per UV-casting sul lato del Vitex (il substrato flessibile su cui vengono preparati i campioni) opposto a quello dove si prepara il led si è riusciti ad aumentare l'efficienza di estrazione dei fotoni, nonché a controllare la distribuzione spaziale della luce emessa.

Se dispositivi OLED con efficienza elevata sono auspicabili,

altrettanto importante risulta essere la “durata” del dispositivo stesso. Gli OLED, infatti, sono soggetti ad una diminuzione costante dell’area emettitrice causata (oltre che dalla perdita intrinseca di efficienza) dalla formazione dei cosiddetti “dark spot”. La causa che porta alla formazione di tali zone non emissive non è ancora ben chiara, il fatto che l’incapsulazione dei dispositivi ne allunghi la vita media lascia pensare a contaminanti esterni (quali ossigeno ed umidità) quali maggiori responsabili di suddetto processo. Nel corso del mio dottorato abbiamo effettuato degli studi presso una *beamline* del sincrotrone ELETTRA di Trieste: l’ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) Microcopy. Questa linea, che è un’implementazione del “Scanning Photoelectron Microscopy” (SPEM), permette di effettuare indagini di superficie fornendo, oltre ad informazioni di tipo morfologico, anche informazioni a carattere chimico consentendo in questo modo di distinguere ed individuare le diverse specie presenti sulla superficie. In questa struttura abbiamo studiato sia campioni venuti a contatto con l’aria sia OLED tenuti sempre in vuoto. In questo modo è stato possibile chiarire meglio il meccanismo di formazione dei dark spot nonché il ruolo dell’umidità in tale meccanismo.

A fianco a questi esperimenti prettamente centrati sulle problematiche concernenti gli OLED, mi sono occupato anche dello studio delle proprietà di nuovi materiali organici depositati

in film sottili. Tali materiali ci sono stati forniti dal gruppo della dottoressa Giovanna Barbarella dell'istituto ISOF del CNR di Bologna, e gli studi che abbiamo eseguito sono i seguenti:

- la possibilità di essere depositati in film sottili per termosublimazione
- le coordinate CIE (il colore percepito dall'occhio umano) di tali sostanze
- le proprietà di ottica non lineare

-
- i M. Pope, C. E. Swenberg; "Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers", 1999, Oxford University Press
 - ii G. Destriau, *J. Chem. Phys.*, 1936, 55, 587
 - iii M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnate, *J. Chem. Phys.*, 1963, 38, 2042
 - iv C. W. Tang, S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51, 913
 - v J. H. Burroughess, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature*, 1990, 347, 539.

2. Parte sperimentale

*Quello che noi facciamo è solo una goccia nell'oceano,
ma se non lo facessimo l'oceano
avrebbe una goccia in meno.*

Madre Teresa di Calcutta

*L'abuso e la disubbidienza alla legge
non può essere impedita da nessuna legge.*

Giacomo Leopardi

Nella capitolo che segue verranno descritte le principali strumentazioni utilizzate nel corso del dottorato. Insieme alla descrizione delle apparecchiature ho riportato anche qualche cenno teorico in modo da comprenderne meglio il funzionamento. Tali strumentazioni mi hanno fornito la maggior parte dei risultati sperimentali riportati nel capitolo 3 relativo alla discussione.

La prima strumentazione che descriverò sarà l'OMBD ovvero Organic Molecular Beam Deposition, con essa sono stati

preparati la maggior parte dei dispositivi che ho analizzato. Le successive due strumentazioni (AFM e LSCM) invece le ho utilizzate principalmente per analizzare la superficie dei film sottili (e dei dispositivi) preparati all'OMBD. L'ultima strumentazione descritta (ESCA Microscopy) è una complessa beamline del sincrotrone ELETTRA di Basovizza (Trieste) che utilizzato per studi di degradazione degli OLED e dei processi all'interfaccia elettrodo metallico/organico. Nell'ultima parte, invece, verrà descritta la tecnica e i parametri sperimentali con cui sono stati fabbricati la quasi totalità dei dispositivi.

2.1. Organic Molecular Beam Deposition

Nella ricerca nel campo dei dispositivi optoelettronici basati su semiconduttori organici un contributo notevole è stato apportato dallo sviluppo di sistemi di deposizione in ultra alto vuoto (UHV) di molecole organiche (Organic Molecular Beam Deposition, OMBD)^{i,ii}. Questa tecnica, combinata con tecniche di analisi “in situ” come la spettroscopia Raman, AFM, XPS, ecc., ha reso possibile la comprensione di molte caratteristiche fisiche sia dei materiali che dei dispositivi. Il vuoto estremamente spinto che si riesce a raggiungere in questi sistemi garantisce una pulizia assoluta sia durante la crescita dei film sottili sia dei materiali stessi, il controllo della temperatura e la velocità di sublimazione. Il composto da sublimare è contenuto all'interno di crogioli, questi sono costituiti da materiali con una bassa reattività chimica nei confronti del composto da sublimare e con una bassa tensione di vapore. I materiali generalmente usati per la costruzione dei crogioli sono ossidi, quarzo, nitrato di boro pirolitico e alcune volte anche grafite. I crogioli vengono poi inseriti in particolari celle di effusione chiamate “celle di Knudsen”. Queste celle sono costituite da materiali inerti e vengono riscaldate per via radiativa da un elemento resistivo. Per avere il controllo della crescita dei

film è importante che il flusso di molecole che escono dalla cella sia mantenuto stabile, riproducibile ed uniforme, per questo la temperatura all'interno delle celle viene controllata con delle termocoppie poste in contatto con la cella e collegate ad un regolatore programmabile di temperatura (PID). La sublimazione che avviene nelle celle appena descritte è descritta dall'equazione di Knudsen-Herz:

$$dN_e/dtA_e = \alpha_e N_a (P_e - P_h) / (2\pi MRT)^{1/2}$$

dove dN_e/dtA_e è il numero di molecole N_e che evaporano dalla superficie di area A_e nell'unità di tempo dt ; P_e è la tensione di vapore, P_h la pressione di equilibrio, M il peso molecolare della sostanza che evapora, R la costante di Rydberg, α_e un coefficiente di evaporazione che dipende dalla sostanza in esame e che varia fra 0 e 1 e T è la temperatura.

Il libero cammino medio (λ) delle molecole che lasciano il crogiolo è invece regolato dalla seguente equazione:

$$\lambda = kT/2^{1/2}P\pi\sigma^2$$

Per $P = 10^{-10}$ mbar il libero cammino medio delle molecole è di 1 km: in queste condizioni la probabilità di una molecola di andarsi a depositare sul substrato presente nella camera senza

urtare con molecole “inquinanti” presenti lungo il percorso è molto elevata. In questo modo è possibile ottenere film sottili di elevata purezza.

Risulta quindi chiaro quanto sia fondamentale il vuoto al fine di ottenere depositi puri. Per convenzione si distinguono tre diverse regioni di vuoto in funzione delle pressioni raggiunte in situazione di equilibrio: medio vuoto, con pressioni dell'ordine di 10^{-3} mbar, alto vuoto, 10^{-7} mbar e ultra alto vuoto (UHV) con pressioni intorno ai 10^{-10} mbar. Per arrivare in condizioni di medio o alto vuoto si utilizzano pompe che portano via “meccanicamente” le molecole dalla camera, queste sono le rotative ad olio o a secco, per il medio vuoto, a cui vanno abbinate delle pompe turbo molecolari o pompe diffusive per raggiungere l'alto vuoto. Per arrivare alle condizioni di UHV si utilizzano pompe che sfruttano il criointrappolamento (pompe criogeniche), la condensazione e l'adsorbimento (getter a sublimazione di titanio) e il chemiadsorbimento (pompe ioniche a spruzzamento). Queste pompe, comunque, possono entrare in funzione in camere già evacuate e con un vuoto dell'ordine di 10^{-5} mbar.

Il sistema OMBD da noi utilizzato è composto da tre camere di cui due sono in UHV (una destinata alla crescita dei film e una per le analisi in “situ”) e una in HV che viene utilizzata per l'introduzione dei campioni e per le metallizzazioni (figura 1).

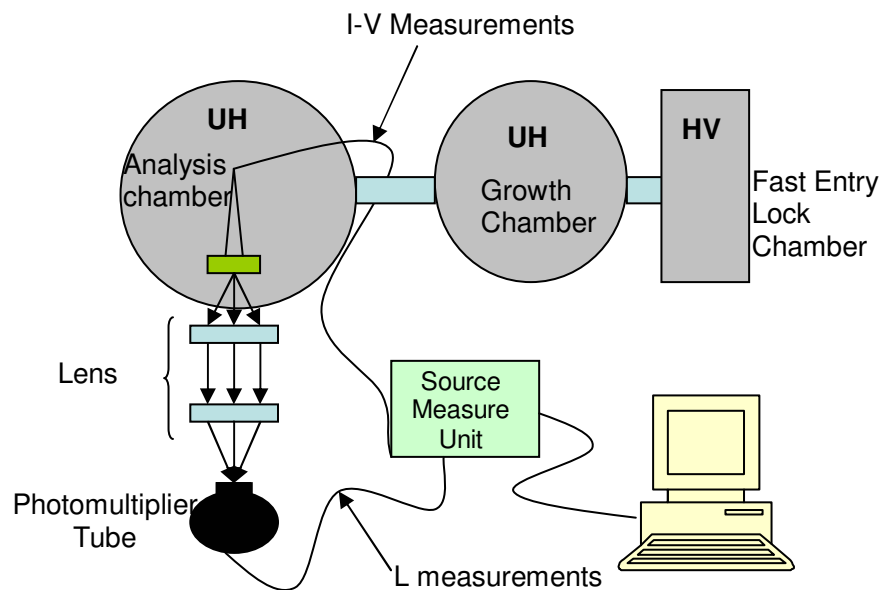


Figura 1: schema del sistema OMBD utilizzato per la preparazione e l'analisi dei campioni. Esso è costituito da una camera di introduzione (HV), una camera di crescita (UHV) e una camera di analisi (UHV). In questo modo è possibile preparare dei dispositivi e studiarne le caratteristiche optoelettroniche senza rompere il vuoto.

Questo sistema ci permette di poter preparare e studiare i dispositivi senza che questo venga mai a contatto con l'ambiente esterno. Il substrato viene introdotto nella camera di introduzione e, una volta raggiunto il regime di alto vuoto, viene trasferito nella camera di crescita (figura 2). Qui dopo, dopo che il substrato è stato degasato per eliminare eventuali impurezze adsorbite, vengono depositati i film organici. L'ultimo strato, il

catodo di alluminio, viene preparato nella camera di introduzione, dove sono presenti le celle per la deposizione dei metalli. Quando il dispositivo è terminato può essere trasferito nella camera di analisi dove il campione può essere alimentato e possono essere studiate le sue caratteristiche optoelettroniche (attraverso l'acquisizione delle curve corrente-luminescenza in funzione del potenziale applicato).

La camera di crescita è stata progettata per alloggiare più celle di effusione indipendenti ad una distanza di circa 30 cm dal portacampioni. Ogni cella dispone di un proprio alimentatore e di un shutter, in questo modo è possibile preparare film multilayer o co-evaporati). Le celle di Knudsen utilizzate in questo sistema sono state costruite da noi. Esse hanno una particolare conformazione dell'elemento resistivo che permette di ottenere una temperatura leggermente più alta vicino al foro della cella. In questo modo si evita che il materiale si depositi sul foro occludendolo man mano e si ha un controllo maggiore della velocità di deposizione. Per essere sicuri della purezza dei materiali le celle vengono tenute continuamente calde (intorno ai 140 °C) in modo da evitare qualsiasi adsorbimento da parte di eventuali contaminanti. La quantità di materiale depositato viene monitorato da una bilancia al quarzo. Tale bilancia è posizionata in prossimità del campione e contiene un cristallo di quarzo su cui va a depositarsi il campione. Dalla variazione della

frequenza di oscillazione del quarzo si può risalire alla quantità di materiale depositato. Il portacampione può inoltre essere scaldato, in questo modo è possibile degasare il substrato prima che vengano depositati i film ed anche effettuare trattamenti termici su dispositivi finiti.

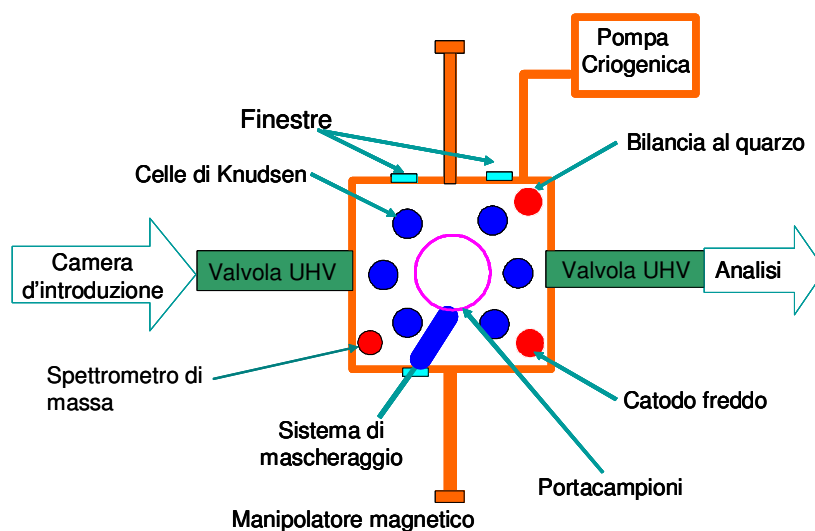


Figura 2: Schema della camera di crescita del nostro sistema OMBD: diverse celle di Knudsen permettono la crescita in situ di dispositivi multilayer nonché di film co-evaporati. Una bilancia al quarzo posta vicino al portacampione monitora costantemente lo spessore del film.

- i S.R. Forrest, P.E. Burrows, E.I. Haskai, F.F. So, *Phys.Rev. B* 49 (1994) 11309
- ii S.R. Forrest, *Chem. Rev.* 97 (1997) 1793

2.2 Laser Scanning Confocal Microscopy

Il Laser Scanning Confocal Microscopy (LSCM)ⁱ fu sviluppato alla fine degli anni ottanta ed è uno strumento molto utile nell'indagine di strutture biologiche ed organiche poiché permette di effettuare analisi veloci (prevenendo la fotodegradazione), con risoluzione laterale al meglio di 200nmⁱⁱ e con la possibilità di ottenere informazioni sulla struttura tridimensionale della superficie analizzata. L'importanza di tale strumentazione a sonda ottica nanoscopica risulta evidente alla luce dell'esigenza di sviluppare nuovi strumenti per lo studio e la manipolazione di materiali organizzati e sistemi nella nanoscala.

In tale contesto, presso il CNR-ISMN è stata progettata e sviluppata una nuova apparecchiatura in grado di acquisire immagini e simultaneamente misurare osservabili spettroscopici risolti sia in energia che nel tempo nella dimensione della nanoscalaⁱⁱⁱ.

La strumentazione di cui sopra si basa sul concetto della microscopia confocale e sul fatto che il campione sia in grado di emettere luce.

Una illustrazione schematica del principio della confocalità è riportata in Figura 1.

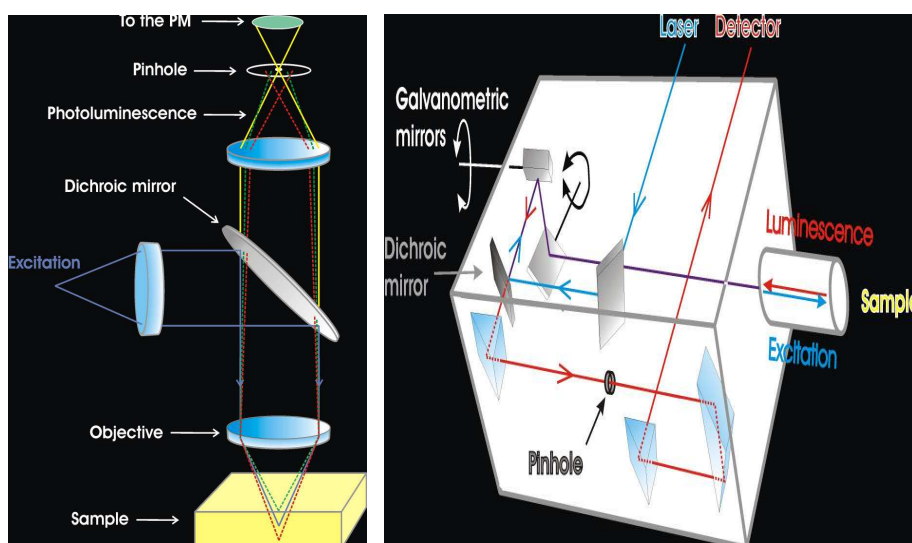


Figura 1: sinistra: principio di funzionamento del microscopio confocale, la fotoluminescenza nel piano focale viene selezionata da un pinhole. Destra: schema della testa di scansione con specchi galvanometrici. Il fascio laser incidente viene riflesso dallo specchio dicroico (SD) e ridiretto verso il campione fotoluminescente da due specchi galvanometrici. Il segnale di fotoluminescenza viene trasmesso da SD e selezionato spazialmente da un pinhole prima di raggiungere il rivelatore.

Il pinhole, otticamente coniugato con il piano focale del campione, permette di eliminare il segnale proveniente sia dal di sopra che dal disotto del piano focale, consentendo in tal modo di aumentare la risoluzione spaziale. Nella configurazione ordinaria ad un-fotone (condizioni lineari) la microscopia ottica confocale consente una risoluzione laterale di 230nm al

confronto dei 380nm ottenibili con la microscopia ottica standard, se lavoriamo ad una lunghezza d'onda emittente di 600nm. Inoltre, l'impiego di specchi galvanometrici per la scansione laser della superficie del campione (fig.1-destra), permette immagini di fotoluminescenza (PL) di uno specifico piano focale, assieme ad una acquisizione veloce e su larga area prevenendo in tal modo possibili fotodegradazioni.

La risoluzione del sistema confocale è ulteriormente migliorata se invece di un-fotone usiamo una configurazione a due o più fotoni (nonlineare). In tal caso, realizziamo una definizione fisica del volume misurato dovuta alla sovrapposizione in condizioni di nonlinearietà del processo multifotonico. La risoluzione laterale può essere spinta al di sotto di 100nm.

A partire da strumentazione reperibile commercialmente è stato progettato e sviluppato un sistema di eccitazione laser sia a singolo che a multi-fotone accoppiato ad un microscopio confocale a scansione laser ed a una streak-camera. Tale sistema consente risoluzioni spaziali al meglio di 120nm ed una risoluzione temporale di 2ps. L'apparecchiatura, visibile in figura 2, combina alte capacità di imaging a 3D (risoluzione di scansione in z di 25 nm su di volume ottico di circa 100nm) con alta sensibilità spettroscopica risolta sia in energia che nel tempo.

Osservabili spettroscopici ed imaging si ottengono sulla medesima nanoscala consentendo quindi una diretta correlazione di proprietà morfologiche e spettroscopiche.

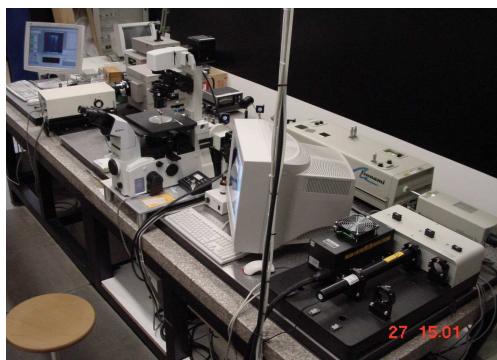
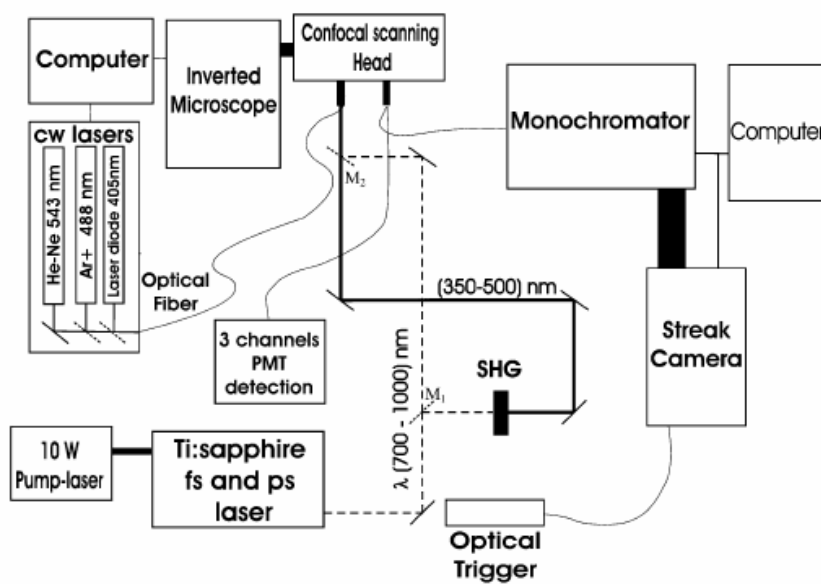


Figura 2: schema e foto del sistema LSCM utilizzato per imaging e spettroscopia di fotoluminescenza risolta spazialmente, in energia e nel tempo dei film preparati nell'OMBD.

L'impiego del microscopio a scansione laser confocale assomma i vantaggi della microscopia in campo-lontano (prevenendo possibili perturbazioni connesse con la microscopia in campo-vicino) con una risoluzione spaziale ben al disotto del limite di diffrazione. Inoltre, l'acquisizione veloce e su larga area minimizza i danneggiamenti del tipo "photobleaching".

Un utilizzo diretto di questa Sonda Ottica Nanoscopica è nello studio spettroscopico e di imaging di aree attive di dispositivi organici ed ibridi elettronici ed optoelettronici a base molecolare, quali organic thin film transistors (OTFTs), organic light emitting diodes (OLEDs) e celle fotovoltaiche (PV). La morfologia degli strati attivi di un dispositivo reale e funzionante può essere correlata alle distribuzioni di campo elettrico, flusso di carica, ricombinazione di carica ed emissione radiativa.

Nel corso del lavoro per questa tesi ho impiegato il sistema LSCM per imaging di film e dispositivi OLED.

- i T. Wilson, Confocal Microscopy, Academic Press, London, 1990
- ii M. Schrader, S.W. Hell, H.T.M. van der Voort, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 3644
- iii M.A. Loi, E. Da Como, R. Zamboni, M. Muccini, Synth. Met. 139 (2003) 687

2.3. Atomic Force Microscopy

Il microscopo a forza atomica (AFM) sviluppato negli anni 80 da Binning, Quate e Gerber, è un microscopio che permette di analizzare la superficie da un punto di vista sia morfologico, che “topografico” e può inoltre dare indicazioni riguardanti la “plasticità” e l'elasticità del film analizzato. Esso si basa su una microleva (cantilever) flessibile che viene posta sulla superficie del campione ed effettua una scansione della superficie da analizzare. Fra la superficie del campione e la cantilever viene applicato un potenziale costante in modo che le due parti non vadano mai in contatto (in caso contrario il campione si danneggerebbe). L'interazione fra i due corpi avviene, in linea teorica, fra i due singoli atomi. Tale interazione viene descritta attraverso il potenziale di “Lennard-Jones” (LJ) composto da due termini: uno attrattivo, dovuto alla forza di Van der Waals ed uno repulsivo: mentre il primo termine è predominante per distanze relativamente lunghe il secondo lo è a distanze più corte. Quando però la distanza fra la superficie e la cantilever si allunga il numero di atomi che interagiscono diventa superiore a due.

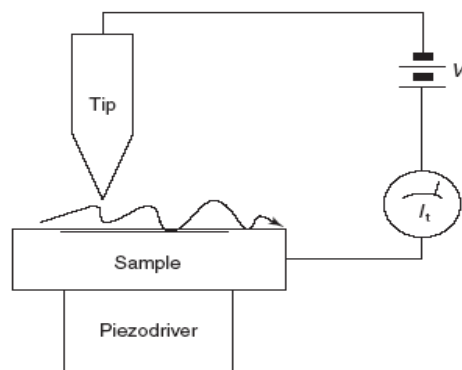


Figura 1. Schema di funzionamento di un Microscopio a Forza Atomica. Fra la cantilever e la superficie da analizzare viene applicato un potenziale costante, in questo modo la cantilever oscilla senza mai entrare in contatto con il campione

L'oscillazione della cantilever viene misurata tramite un laser puntato sul retro della microleva. Il fascio laser dopo averla colpita viene riflesso e va a finire su un rivelatore come mostrato nella figura che segue.

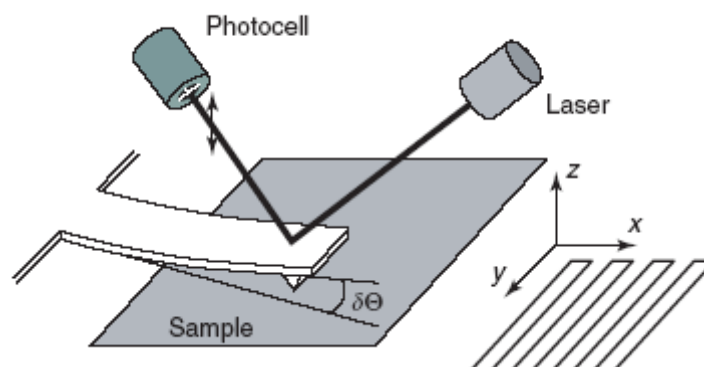


Figura 2: Un laser puntato sul retro della cantilever permette di determinarne l'oscillazione.

Il rivelatore è composto da quattro quadranti, lo scostamento del fascio laser dalla sua posizione di riposo è direttamente proporzionale all'oscillazione della cantilever. Tuttavia, un sistema di rilevamento laser può essere costoso ed ingombrante; un metodo alternativo per determinare la deflessione della microleva consiste nell'utilizzare sonde AFM piezoresistive. Queste sonde sono fabbricate con elementi piezoresistivi che fungono da estensimetri a resistenza. Le deformazioni nella sonda del microscopio a forza atomica dovute alla deflessione possono essere misurate utilizzando un ponte di Wheatstone, ma questo metodo non è altrettanto preciso di quello a deflessione laser. Il microscopio a forza atomica presenta diversi vantaggi rispetto al microscopio elettronico. Diversamente da quest'ultimo, che fornisce una proiezione bidimensionale o un'immagine bidimensionale di un campione, l'AFM produce un reale profilo tridimensionale della superficie. Inoltre i campioni analizzati da un microscopio ad interazione atomica (AFM) non richiedono nessun trattamento speciale (metallizzazione e grafitizzazione) che potrebbe modificare o distruggere irrimediabilmente il campione. Mentre un microscopio elettronico per un funzionamento corretto necessita di un costoso ambiente sotto vuoto, la maggior parte delle modalità operative del microscopio ad interazione atomica

(AFM) funzionano perfettamente nell'ambiente normale o perfino in un ambiente liquido. Nel corso del lavoro di tesi ho utilizzato l'AFM principalmente per caratterizzazioni morfologiche di superfici metalliche (elettrodi), substrati plastici e di vetro (supporti trasparenti) e film elettroluminescenti per dispositivi OLED.

2.4. ESCA Microscopy

Il sincrotrone è un acceleratore di elettroni ad alta energia in un orbita circolare^{i,ii}. L'accelerazione di particelle cariche genera una radiazione detta "luce di sincrotrone", un campo magnetico posto verticalmente (magnete curvante o "bending magnet") rispetto alla traiettoria degli elettroni fa sì che tale radiazione venga emessa tangenzialmente all'arco della traiettoria nel piano orizzontale e risulta collimata nel piano secondo l'equazione:

$$\gamma^{-1} = (1 - v^2/c^2)^{1/2}$$

dove γ^{-1} è il cono della radiazione emessa, v è la velocità dell'elettrone e c è la velocità della luce: per energie dell'elettrone nell'ordine dei 2 GeV l'angolo dell'emissione è intorno a 0,25 mrad.

Le caratteristiche che rendono la luce di sincrotrone utile in numerosi campi di ricerca sono dovute al fatto che essa è molto intensa, fortemente collimata e pressoché continua in un largo spettro di energie (compreso gli ultravioletti e i raggi X); è inoltre polarizzata linearmente lungo il piano dell'orbita, impulsata ed ha un elevato grado di coerenza.

ELETTRA è un sincrotrone di terza generazione le cui caratteristiche sono elencate nella tabella che segue:

Circonferenza dell'anello	259.2 m
Energia di iniezione	1 GeV
Energia normale di utilizzo	2 GeV
Corrente del fascio	320 mA
Numero di magneti curvanti	24
Numero di sezioni dritte	11
Lunghezza degli <i>insertion devices</i>	fino a 4.8 m
Emittanza naturale (orizzontale)	7.0 nm rad
Campo magnetico dei magneti curvanti	1.2 T
Energia critica dei fotoni	3.2 keV

Tabella 1: Caratteristiche del sincrotrone ELETTRA

Ad ELETTRA (Basovizza, Trieste) la radiazione emessa dai magneti curvanti viene indirizzata in diverse camere sperimentali (beamline) da sistemi ottici che focalizzano e rendono monocromatica la radiazione. In una di queste beamline, l'ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) Microscopy, abbiamo effettuato degli esperimenti (descritti successivamente) sui nostri dispositivi. La linea ESCA Microscopy utilizza una sorgente di raggi X che ricopre un intervallo energetico che va da 200 a 1400 eV ed è composta da tre camere tenute in UHV una delle quali ospita uno SPEM (Scanning PhotoEmission Microscopy)^{iii,iv}. In un'altra camera

sono presenti altri sistemi per indagini di superficie quali il LEED (Low Energy Electron Diffraction) e l'AES (Auger Electron Spectroscopy). Vi è infine una camera in cui sono presenti due celle di Knudsen per la deposizione di film organici e altre due celle ad effusione per la deposizione di metalli. In questo modo è stato per noi possibile preparare dei dispositivi, accenderli ed analizzarli "in situ" in modo da osservare i cambiamenti di tipo chimico che avvengono nei campioni durante il funzionamento.

L'ESCA Microscopy può essere considerata come un'implementazione dello SPEM. Tale tecnica utilizza dei raggi X per generare dai campioni da analizzare dei fotoelettroni. I fotoelettroni emessi (data l'elevata energia dei fotoni incidenti) provengono dagli stati più profondi degli atomi (livelli di "core") e vengono raccolti da rivelatori capaci di "riconoscere" l'energia dei fotoelettroni emessi. Lo SPEM può lavorare in due diverse modalità: in microspettroscopia o in imaging. Nella prima modalità si ottengono spettri di fotoelettroni emessi da micro-aree della superficie del campione irradiato. La risoluzione energetica arriva fino a 0.4 eV. Nella seconda modalità viene fatta una mappatura bidimensionale della superficie ad una energia fissa del fotoelettrone, muovendo il campione rispetto al micro-fascio. Viene in questo modo ricavata un'informazione sulla chimica locale e sulla distribuzione di un determinato elemento chimico sulla superficie.

Nella figura che segue viene riportato uno schema della beamline ESCA Microscopy.

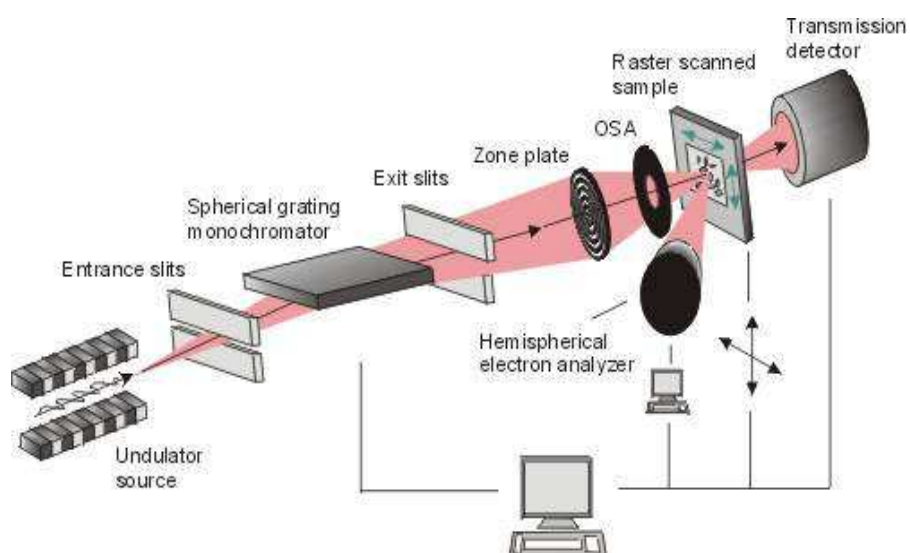


Figura 1: schema della beamline ESCA Microscopy del sincrotrone ELETTRA di Basovizza (Trieste).

Nel corso del lavoro per questa tesi ho utilizzato la microscopia ESCA per studi di degradazione di dispositivi OLED finalizzati alla comprensione del meccanismo alla base della formazione dei dark spot.

- i "Handbook on Synchrotron Radiation" edited by Ernst-Ekhard Kock – North Holland (1983)
- ii "Synchrotron Radiation Research" edited by H. Winick – S. Doniach – Plenum Press (1980)
- iii J. Kirz and H. Rarback, Review of Scientific Instruments 56 (1985) 1-13.
- iv C. David and A. Souvorov, Review of Scientific Instruments 70 (11) (1999) 4168 – 4173.

2.5. Preparazione dei dispositivi

I dispositivi da me studiati nel corso del dottorato sono stati ottenuti utilizzando come semiconduttori organici l'Alq₃ (tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum) e l' α -NPB (N,N'-bis-(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4-4'-diamine); tali materiali (di purezza superiore al 99%) sono stati acquistati dalla Sigma-Aldrich e utilizzati senza alcuna purificazione ulteriore. Sia i film organici che i contatti metallici sono stati cresciuti in condizioni di Ultra Alto Vuoto (UHV) con una pressione di base di 10^{-10} mbar del nostro sistema OMBD. In letteratura è possibile trovare soluzioni diverse con efficienza maggiore: esistono materiali più efficienti sia dal punto di vista del trasporto di carica sia dal punto di vista dell'iniezione^{i,ii}. E' inoltre possibile aumentare l'efficienza dei dispositivi modificando la complessità della struttura dell'OLED. Ottimi risultati sono stati ottenuti inserendo fino a sette strati intermedi fra gli elettrodi. Materiali come il fluoruro di litio (LiF)^{iii,iv} aumentano notevolmente l'efficienza di iniezione di elettroni al catodo mentre altri composti come le ftalocianine^v interposti fra l'anodo e l'HTM tamponano l'iniezione di buche nel dispositivo bilanciando il rapporto fra le cariche opposte iniettate nel dispositivo e aumentando anche in questo caso l'efficienza. Ulteriori miglioramenti si possono avere utilizzando dei materiali con la sola funzione di emettitori

(Emitters Materials, EM)^{vi,vii}, utilizzando materiali dopanti coevaporati con l'ETM^{viii,ix} o con HTM^{x,xi} o ancora utilizzando composti che favorendo l'inter-system crossing aumentano l'efficienza della formazione di stati di singoletto^{xii}. Esistono insomma molteplici mezzi, basati principalmente sull'utilizzo di nuovi materiali organici, per aumentare l'efficienza dell'emissione luminosa degli OLED. Nel nostro caso invece ci siamo concentrati su due materiali ampiamente studiati in quanto l'obiettivo è stato lo studio dei meccanismi fisici che portano alla generazione di luce o alla formazione dei dark spot. Una volta capiti univocamente tali meccanismi sarà possibile applicare i risultati ottenuti anche a dispositivi più complessi.

Gli OLED sono stati preparati su due tipi di substrati diversi: su supporto di vetro o su Vitex un substrato flessibile. In entrambi i casi sui substrati era già presente l'ITO.

Il Vitex è costituito da strati diversi di polietilentereftalato (PET) e di strati ceramici che garantiscono allo stesso tempo flessibilità e protezione da umidità e ossigeno presenti nell'atmosfera. Come catodo invece è stato sempre utilizzato un catodo di 100 nm di alluminio. Nelle figure che segue sono rappresentate in sequenza la tecnica di fabbricazione del Vitex, un'immagine al microscopio SEM dello stesso e un dispositivo costruito sul substrato flessibile.

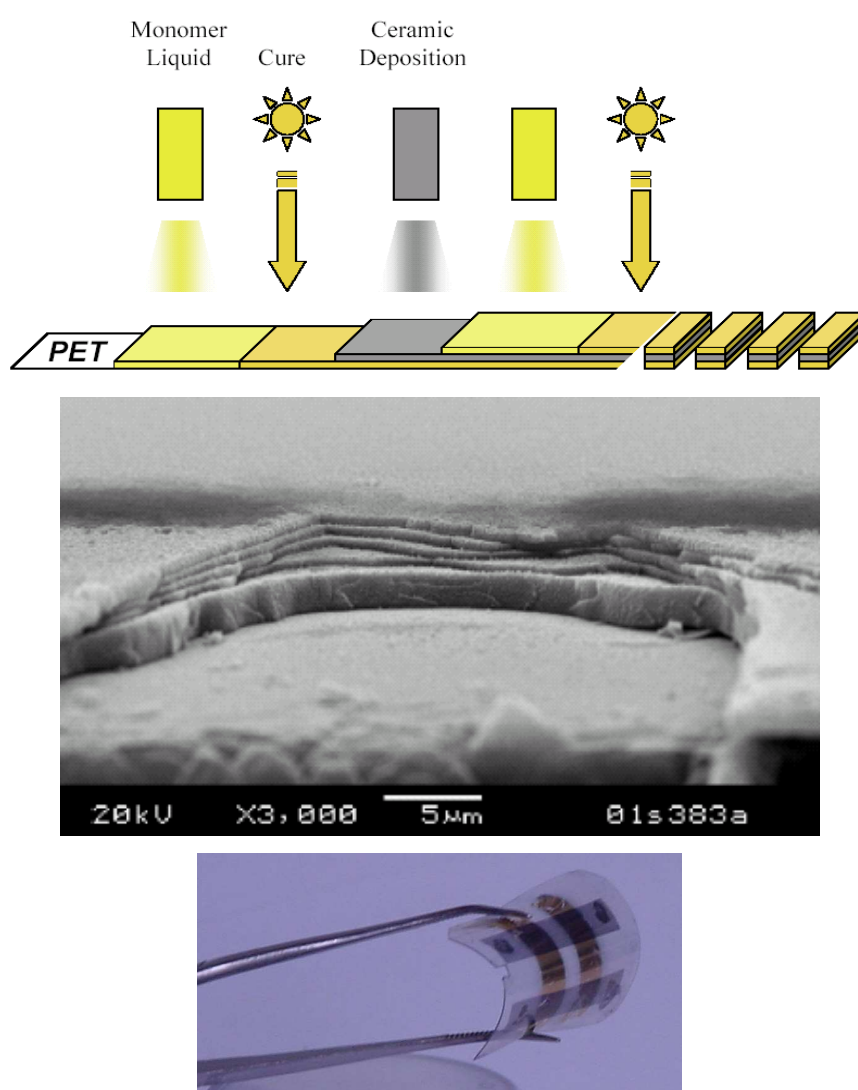


Figura 1: dall'alto verso il basso, tecnica di preparazione del Vitex; immagine SEM di un substrato di Vitex; foto di un nostro dispositivo preparato su un substrato flessibile

Data l'elevata sensibilità dei dispositivi OLED alla contaminazione, è stata studiata una procedura di pulizia standard che ci ha permesso di ottenere risultati affidabili e riproducibili. Tale procedura consiste in un lavaggio accurato dei substrati in sequenza con dicloro-metano, acetone ed acetonitrile a caldo e in un bagno ad ultrasuoni. Prima di essere inserito nella camera di crescita inoltre il substrato veniva trattato con del plasma di ossigeno. Questa procedura di pulizia garantisce che nessun contaminante sia presente sulla superficie dell'ITO che risulta inoltre maggiormente omogenea favorendo in questo modo la stabilità optoelettronica dei dispositivi creati^{xiii}.

Una volta preparati, i substrati andavano trasferiti nella camera di crescita; durante tale passaggio la superficie, attivata dal plasma, adsorbe l'umidità presente nell'atmosfera. Per questo una volta posto in vuoto il substrato veniva scaldato in camera a 110 °C allo scopo di eliminare l'acqua presente sul substrato.

Dagli studi eseguiti per determinare la relazione fra i parametri di crescita dei semiconduttori organici e l'efficienza dei dispositivi, abbiamo verificato che la velocità ottimale per la deposizione degli organici era di 1 Å/s. La velocità di deposizione dell'alluminio, invece, è risultata un parametro

meno decisivo nella determinazione dell'efficienza degli OLED, per questo il catodo veniva depositato con la velocità di circa 2 Å/s. Lo spessore utilizzato invece era di 55nm per l' α -NPB e di 65 nm per l'Alq₃.

Negli esperimenti in cui i dispositivi utilizzati sono stati preparati in maniera diversa da quella appena descritti, la procedura di preparazione verrà esplicitamente esposta nel testo.

-
- i Y. Shirota, Y. Kuwabara, H. Inada, Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 807
 - ii T.M. Brown, J.S. Kim, R.H. Friend, F. Cacialli, R. Daik, W.J. Feast, Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 1679
 - iii L.S. Hung, C.W. Tang, M.G. Mason, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 152
 - iv G.E. Jabbour, V. Kawabe, S.E. Shaheen, J.F. Wang, M.M. Morrell, B. Kippelen, N. Peyghambarian, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 1762
 - v E.W. Forsythe, M.A. Abkowitz, Y. Gao, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 3948.
 - vi T. Sano, Y. Nishio, Y. Hamada, H. Takahashi, T. Usuki, K. Shibata, J. Mater. Chem. 10 (2000) 157
 - vii Y. Liu, J. Guo, J. Feng, H. Zhang, Y. Li, Y. Wang, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 2300
 - viii J. Kido, T. Matsumoto, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 2866
 - ix H. Nakamura, H. Ikeda, H. Kawamura, H. Higashi, H. Tokailin, K. Fukuoka, C. Hosokawa, T. Kusumoto, SID Digest, 1999, p. 180
 - x M. Pfeiffer, A. Beyer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 3202.
 - xi X. Zhou, M. Pfeiffer, J. Blochwitz, A. Werner, A. Nollau, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 410.
 - xii M.A. Baldo, M.E. Thompson, S.R. Forrest, Nature 403 (2000) 750
 - xiii C.C. Wu, C.I. Wu, J.C. Sturm, A. Kahn, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 1348

3. Discussione

*E' normale che esista la paura, in ogni uomo,
l'importante è che sia accompagnata dal coraggio.
Non bisogna lasciarsi sopraffare dalla paura,
altrimenti diventa un ostacolo che impedisce di andare avanti.*

Paolo Borsellino

In questa sezione esporrò i risultati ottenuti durante il periodo del dottorato.

Come già annunciato nell'introduzione gli argomenti trattati vertono principalmente sui dispositivi OLED. All'interno di questo argomento le tematiche trattate sono state principalmente tre:

- Relazione fra la morfologia dei film e le caratteristiche dei dispositivi (in termini di efficienza e stabilità
- Degradazione degli OLED attraverso la formazione di "dark spot"
- Utilizzo di ottiche rifrattive per aumentare l'efficienza di estrazione luminosa negli OLED impiegati come illuminatori flessibili e modellarne la dispersione spaziale dell'emissione.

Oltre questi tre aspetti ho analizzato anche dei nuovi materiali per investigarne le caratteristiche ottiche e di ottica non lineare. I risultati di questi esperimenti verranno discussi nell'ultimo capitolo di questa sezione.

3.1 Efficienza e Stabilità nei dispositivi OLED

Nel corso dell'introduzione è stato già accennato al fatto che gli OLED sono diventati componenti fondamentali e innovativi di moderni beni elettronici di consumo. Malgrado ciò sono ancora molti i problemi da risolvere e da comprendere come, ad esempio, l'ottimizzazione dell'efficienza e la stabilizzazione della corrente durante il funzionamento. Durante il periodo del dottorato ho trattato queste due problematiche valutando il ruolo dei parametri di crescita dei film organici in relazione all'efficienza e l'effetto dei trattamenti termici sulla stabilità dei dispositiviⁱ.

Parametri di crescita ed efficienza degli OLED

E' noto che la morfologia dei film organici riveste un ruolo fondamentale nell'efficienza dei dispositivi organiciⁱⁱ. Ciò è dovuto al suo effetto nei processi di iniezione, di trasporto e di ricombinazione delle cariche all'interno del dispositivo. In

particolare per avere una buona iniezione all'interno dell'OLED è importante avere l'interfaccia elettrodo/organico con molti punti di contatto. Ciò è particolarmente importante nel caso del catodoⁱⁱⁱ, in quanto gli elettroni rappresentano le cariche minoritarie. E' fondamentale, quindi, riuscire ad ottenere all'interfaccia organo-metallica cristalliti di ridotte dimensioni e con un elevato grado di impaccamento. All'interfaccia organico-organico invece risultano più efficaci cristalliti di dimensioni maggiori. In tale interfaccia infatti si ha la ricombinazione degli elettroni con le buche per dare origine agli eccitoni, i quali, prima di decadere, diffondono per qualche centinaia di angstrom^{iv,v}; se durante la loro migrazione entrano in contatto con difetti nella struttura dei film organici (come i bordi di grano), essi decadono in maniera non radiativa trasferendo la loro energia al film stesso. La densità dei bordi di grano è però inversamente proporzionale alle dimensioni grano stesso. Da questo modello si evince che la struttura ideale di un OLED prevederebbe per quanto riguarda i film organici dimensioni diverse lungo l'asse del dispositivo (figura 1).

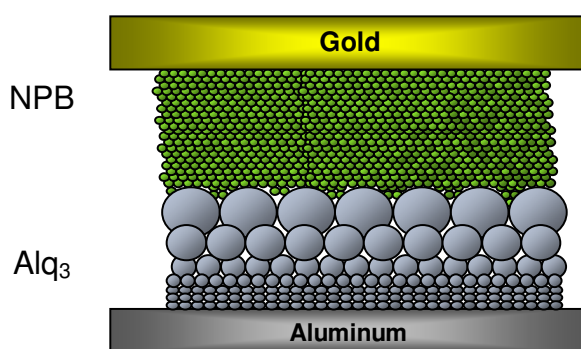


Figura 1: Modello della distribuzione dei cristalliti con differenti dimensioni all'interno di un dispositivo OLED. Queste differenze sono particolarmente importanti nello strato di Alq_3 dove hanno luogo due processi critici per l'efficienza del dispositivo: l'iniezione degli elettroni (le cariche con mobilità più bassa) e il decadimento eccitonico. Le ridotte dimensioni e l'elevato impaccamento dei cristalliti all'interfaccia organico/metallo facilitano l'iniezione e il trasporto di carica e quindi migliorando il bilanciamento delle cariche opposte. All'interfaccia fra Alq_3 ed NPB, invece, particelle di dimensioni maggiori danno origine ad un numero inferiore di "bordi di grano", siti nei quali gli eccitoni decadono in maniera non radiativa.

Ciò è particolarmente valido nel caso della configurazione scelta per il nostro dispositivo prototipo, dell' Alq_3 poiché è sia lo strato in cui vengono iniettati gli elettroni sia lo strato dove si formano gli eccitoni. Il nostro obiettivo è stato quello di ottimizzare i parametri di crescita in modo da riuscire ad ottenere la differenziazione nelle dimensioni dei grani all'interno dei dispositivi aumentando quindi l'efficienza degli stessi.

Questi esperimenti sono stati eseguiti su OLED preparati su

substrati di BarixTM (flessibili). I semiconduttori organici utilizzati sono stati i materiali prototipo Alq₃ ed NPB, il catodo di 10 nm di alluminio (semitrasparente nel visibile e con una resistività di circa 150 Ω/cm^2) e l'anodo di 50 nm di oro (figura 2).

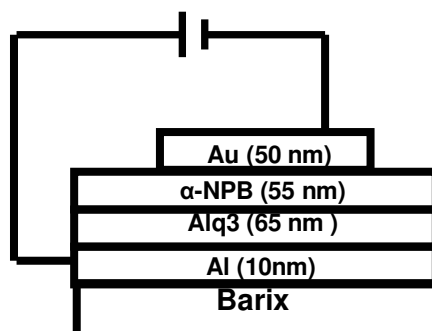


Figura 2: Schema della struttura del dispositivo costruito su un substrato flessibile. Barix/Al(10 nm)/Alq₃(65 nm)/α-NPB(55 nm)/Au(50 nm).

Il film di NPB sono stati depositati ad una velocità costante di 1 $\text{\AA}/\text{s}$ mentre la velocità di deposizione dell'Alq₃ è stata variata per verificare l'effetto di tali cambiamenti sull'efficienza del dispositivo. Abbiamo notato che film di Alq₃ preparati con una velocità di deposizione di 1 $\text{\AA}/\text{s}$ mostrano una struttura policristallina compatta. Quando la velocità di deposizione viene abbassata di un ordine di grandezza, ovvero portata a (0,1 $\text{\AA}/\text{s}$) i film che si ottengono presentano una struttura sempre

policristallina e ben interconnessa ma la media delle dimensioni dei grani è maggiore (figura 3 e figura 4).

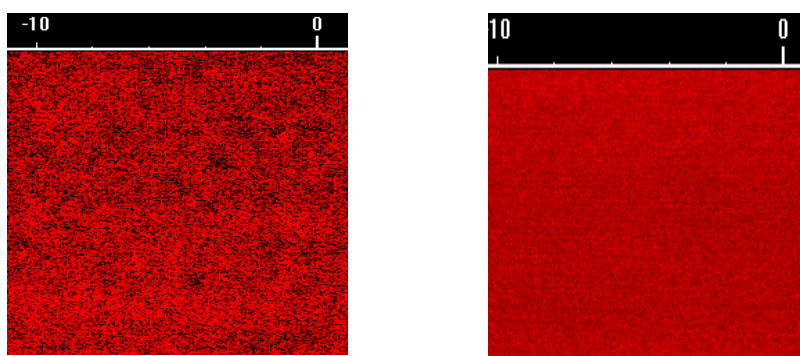


Figura 3: Immagini al Laser Scanning Confocal Microscopy ($10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$) di due film di Alq_3 spesso 65 nm cresciuti con due diverse velocità di deposizione: 0.15 \AA/s per la figura di sinistra, e 2.1 \AA/s per quella di destra. Entrambi i campioni sono stati depositati su substrato di Barix con alluminio. La lunghezza d'onda d'eccitazione era di 400 nm ed è stata ottenuta con la seconda armonica di un laser al titanio-zaffiro.

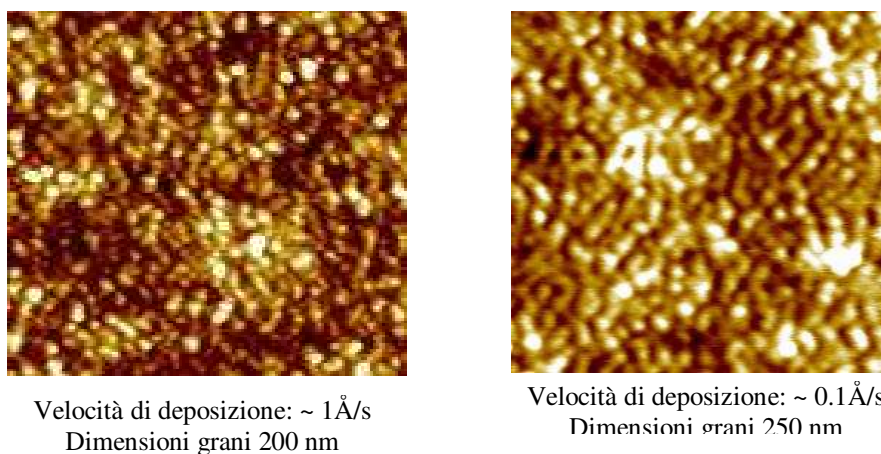


Figura 4: immagini AFM di due campioni di Alq_3 cresciuto con due diverse velocità di deposizione. I domini cristallini dei due campioni sono di diverse dimensioni

Sia le immagini raccolte con l'AFM che quelle al microscopio confocale (dove l'osservabile è la luminescenza fotoemessa dal film stesso) mostrano la differenza sostanziale che sussiste fra i film cresciuti con velocità diverse: quando la velocità di deposizione rimane intorno 0,1 Å/s la superficie risulta meno omogenea, pur conservando un buon impaccamento. I vari domini cristallini si vedono al microscopio a forza atomica come strutture sferiformi del diametro di circa 250 nm. Incrementando la velocità di deposizione di un ordine di grandezza il diametro di tali domini si riducono del 20% e la superficie risulta più omogenea non mostrando nessuna corrugazione nell'immagine raccolta al microscopio confocale.

Successivamente abbiamo analizzato la relazione fra le caratteristiche fotoelettroniche, ovvero le curve luminanza, intensità di corrente e voltaggio (L-I-V), dei dispositivi OLED in relazione alla variazione della velocità di deposizione del film di Alq3 mantenendo inalterato quello dell'NPB (1 Å/s).

Le velocità di deposizione utilizzate sono state le stesse con cui avevamo preparato i film analizzati al confocale e all'AFM, 0,1 e 1 Å/s; abbiamo inoltre provato a modificare la velocità durante la crescita del film producendo un gradiente che partiva da 1 Å/s (per i primi 30 nm del film) fino a raggiungere 0,3 Å/s negli ultimi layer del deposito. I tre dispositivi sono quindi portati in sfera integratrice per misurarne l'elettroluminescenza. La figura

5 che segue compara i risultati ottenuti.

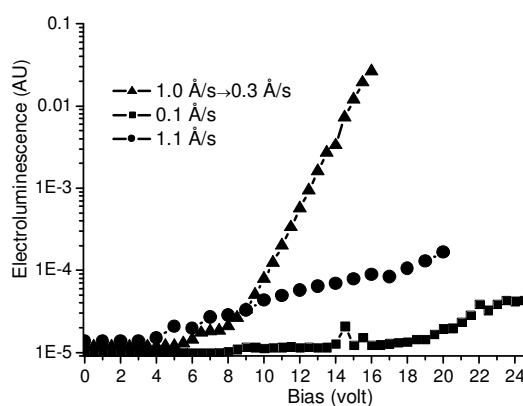


Figura 5: caratteristiche optoelettroniche di tre dispositivi in cui l'Alq3 è stato cresciuto con tre diverse velocità di deposizione: 0,1 Å/s, 1 Å/s ed un gradiente fra 1 e 0,3 Å/s.

Il valore di soglia di accensione passa da 9 V a 4 V aumentando di un ordine di grandezza la velocità di deposizione dell'Alq3 mentre la luminescenza aumenta di un ordine di grandezza (a 20 V). Le dimensioni inferiori dei cristalliti organici conferiscono al dispositivo migliori caratteristiche di iniezione e di trasporto di elettroni, aumentando in questo modo il numero degli eccitoni che si formano e, di conseguenza, anche l'efficienza del led.

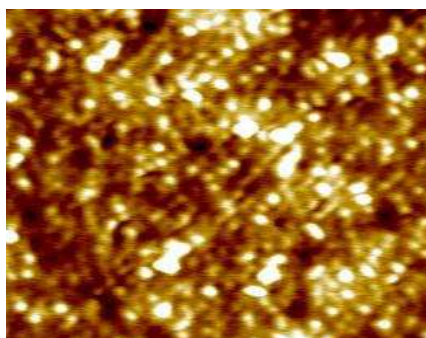
Il dispositivo preparato con il gradiente di velocità ha una soglia di accensione prossima (5 V) al dispositivo con un elevata velocità di deposizione, il che ci dice che l'energia di cui hanno

bisogno gli elettroni per superare l'interfaccia metallo-organica è pressoché la stessa.

A 16 V invece la luce emessa dal dispositivo a gradiente è di due ordini di grandezza superiore. Poiché la barriera (e quindi l'efficienza) di iniezione è la stessa, si può ipotizzare che l'aumento della luce emessa possa essere dovuto ad un'aumentata efficienza nel dispositivo del decadimento radiativo degli eccitoni.

La figura che segue (fig 6) mostra l'immagine AFM di un film di Alq3 depositato su un substrato di barix/alluminio con un gradiente che varia da 1 Å/s a 0,1 Å/s.

Si può osservare che le dimensioni dei gran sono di circa 250 nm, le stesse ottenute con i film cresciuti a bassa velocità.



*Figura 6: Velocità di deposizione:
1Å/s→0.1Å/s
Dimensioni grani **250 nm***

Questi dati confermano le nostre aspettative: utilizzando un

gradiente nella deposizione dell'Alq3 è possibile differenziare la dimensione dei grani all'interno dello strato ottenendo sia una buona iniezione di carica grazie alla maggiore compattezza dell'Alq3 all'interfaccia metallo/organico mentre all'interfaccia fra l'Alq3 e l'NPB cristalliti più grandi garantiscono un minor numero di siti (i "bordi di grano") in cui gli eccitoni potrebbero decadere in modo non radiativo. In questo modo l'efficienza dei dispositivi aumenta di 2 ordini di grandezza.

Abbiamo inoltre indagato sul ruolo ricoperto dalla morfologia del substrato su cui vengono preparati i dispositivi sulla morfologia finale dei semiconduttori organici.

Nella figura che segue (fig.7) vengono mostrati in sequenza delle immagini AFM del substrato di Barix, l'alluminio su di esso depositato e per finire l'ultimo strato di Alq3.

La struttura morfologica della superficie dell'Alq3 è molto simile a quella del sottostante alluminio: si notano domini delle stesse dimensioni con morfologie piuttosto simili.

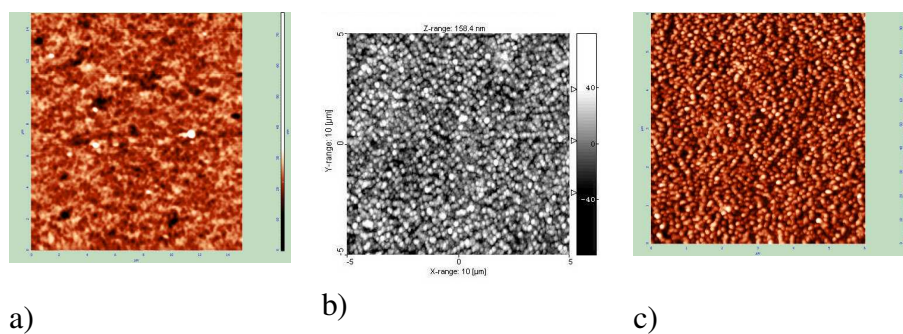


Figura 7: confronto fra immagini AFM di un substrato di Barix (a - $RMS = 5$ nm) su cui sono stati depositati 10 nm di Al (b - $RMS = 10$ nm) e successivamente 65 nm di Alq3 (c - $RMS = 18$ nm)

Abbiamo inoltre eseguito lo stesso tipo di analisi su film depositati su un substrato di quarzo (figura 8).

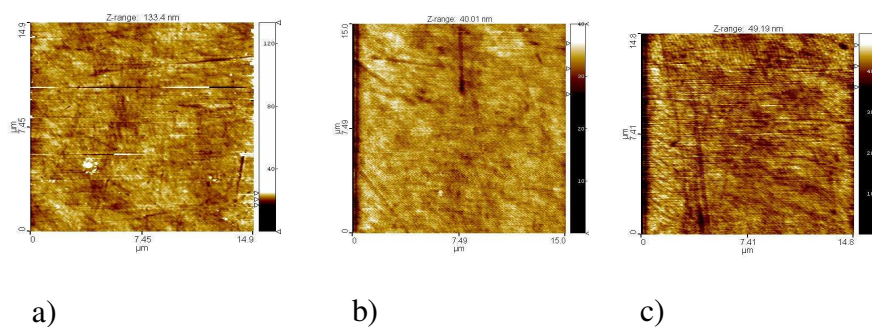


Figura 8: Tre immagini AFM relative agli stessi film della figura 7 ma su un substrato di quarzo.

Cambiando il substrato si nota che sia il film di alluminio che quella dell'Alq3 hanno una struttura completamente diversa da quelle rappresentate in figura 7: non si notano domini cristallini e l'RMS non supera i 3 nm.

Si può concludere quindi che anche se è possibile gestire la morfologia dei film sottili organici variando la velocità di deposizione ciò non è valido trasversalmente per tutti i substrati. Per di più è la morfologia di questi ultimi che risulta fondamentale nello sviluppo delle strutture dei film organici su di esse depositate, fungendo da template quida per i film cresciuti sopra di essa.

Stabilizzazione termica della morfologia e delle caratteristiche elettriche degli OLED

Nella figura che segue (fig. 9) viene riportato il grafico della corrente in funzione del tempo di accensione di un OLED (ITO/ α -NPB/Alq₃/Al). Il dispositivo è stato preparato e acceso sempre in condizioni di UHV ad un potenziale costante di 7,5 V. I valori della corrente riportati sono stati misurati a 10 V durante l'acquisizione di curve I-V.

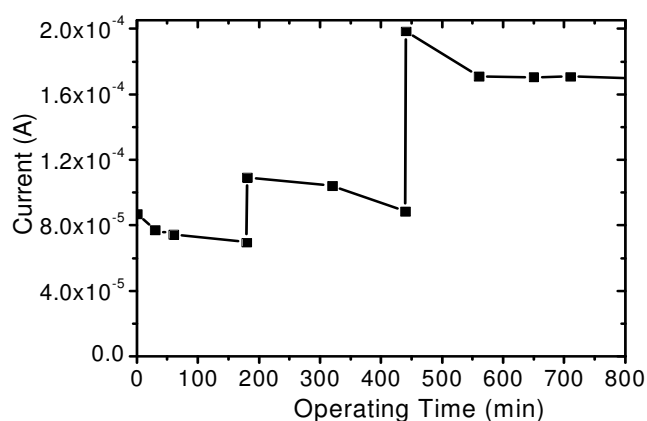


Figura 9: caratteristiche elettriche di un dispositivo OLED; il dispositivo è stato acceso sempre in UHV ad un potenziale costante di 7,5 V. Il valore della corrente riportato nel grafico è stato ricavato dalle curve I-V a 10 V.

L'andamento della corrente è caratterizzato da molte fluttuazioni, probabilmente cioè dovuto a dei riassetamenti morfologici all'interno del dispositivo.

Sono chiaramente visibili grandi fluttuazioni durante il funzionamento, tali caratteristiche sono tipiche di tutti i nostri campioni preparati in OMBD. Variazioni così repentine sono il riflesso di altrettante instabilità nel trasporto di cariche all'interno dei semiconduttori. Tali variazioni potrebbero essere indotte da variazioni nella struttura morfologica dei film organici dopo la costruzione del dispositivo. I semiconduttori organici presentano un polimorfismo strutturale ed è molto probabile che dopo la deposizione in UHV la loro struttura non sia quella energeticamente favorita. E' probabile che finché tale struttura non venga raggiunta si abbiano dei riassetamenti morfologico-strutturali all'interno dei film che ne modificano le proprietà di trasporto e che infine sono i responsabili dell'instabilità riscontrata negli OLED.

Per questo motivo abbiamo cercato di indurre dall'esterno la stabilizzazione delle strutture policristalline fornendo dell'energia termica ("annealing termico") al sistema. Tali tecniche sono state già applicate agli OLED^{vi,vii,viii,ix}, e noi abbiamo iniziato uno studio sistematico sull'effetto di differenti temperature sulla stabilità nel tempo delle caratteristiche elettriche di tali dispositivi. Abbiamo preparato dei campioni di OLED, con Alq3 e NPB come descritto precedentemente, in UHV e prima di analizzarli li abbiamo trattati termicamente. Il suddetto trattamento è stato eseguito sempre in ambiente controllato in

quando i composti organici, essendo molto reattivi, ad elevate temperature sono soggetti a degradazione.

Il punti di partenza dei nostri studi sono state le temperature di transizione vetrosa dei composti organici utilizzati (t_g), ovvero 95 °C per l'NPB^x e 177 °C per l'Alq3^{xi}; considerando tali temperature abbiamo trattato dei dispositivi a 130 °C per un ora. Le caratteristiche elettriche di tali dispositivi perdevano le peculiarità dei semiconduttori presentando un andamento ohmico delle curve I-V (producendo comunque elettroluminescenza). La ragione di tale comportamento ci è risultata chiara quando abbiamo analizzato al microscopio confocale alcuni di questi dispositivi (figura 10).

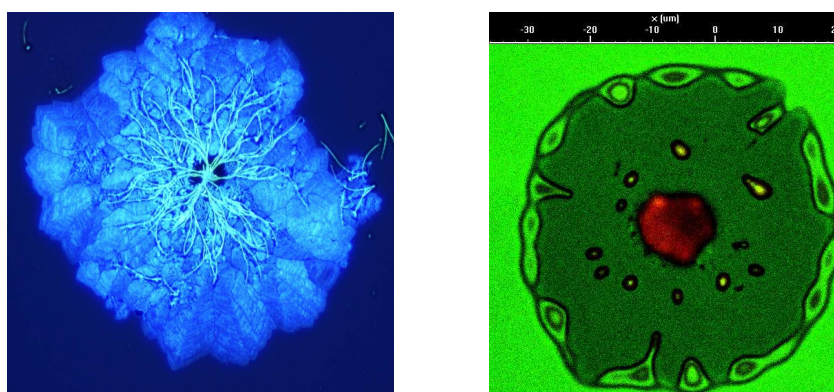


Figura 10: immagine al confocale di alcune zone della superficie organica di OLED trattati termicamente a 130 °C per un ora. Si notano delle zone in cui si è avuta la ricristallizzazione del composto organico. In tali effetti sono i responsabili dell'anomalo comportamento dei dispositivi

Tali campioni mostrano numerose zone in cui si è avuto la ricristallizzazione dei composti organici. In tali zone la formazione di microcorti è molto probabile, il che spiega l'anomalo comportamento riscontrato nei dispositivi trattati a 130 °C. Abbiamo per questo deciso di trattare i dispositivi ad una temperatura inferiore ad entrambi le temperature di transizione vetrosa dei due componenti organici dei dispositivi. La temperatura scelta era 85 °C ed abbiamo iniziato con un trattamento di tre ore. Come si può notare dalla figura 11, l'effetto di tale trattamento è pressoché nullo sulla stabilizzazione della corrente che passa attraverso il dispositivo: le fluttuazioni non sono terminate e con esse neanche le trasformazioni strutturali all'interno del dispositivo. Le caratteristiche elettriche rimangono comunque quelle di un diodo. Abbiamo a questo punto, trattato il campione sempre alla stessa temperatura ma per un periodo più lungo, ovvero 30 ore (fig 11). Prolungando il trattamento si osserva una notevole stabilizzazione della corrente, che si assesta su un valore di circa $380 \pm 20 \mu\text{A}$ per più di 20 ore di funzionamento distribuiti nella durata di un mese intero. Tali risultati ci fanno ipotizzare che il nostro tentativo di stabilizzare i cambiamenti morfologico-strutturali all'interno dei dispositivi fornendo al sistema energia termica sia andato a buon fine: l'assestamento della corrente che passa all'interno del dispositivo per un così lungo periodo è

un chiaro indice dell'avvenuto assestamento delle strutture policristalline dei semiconduttori organici.

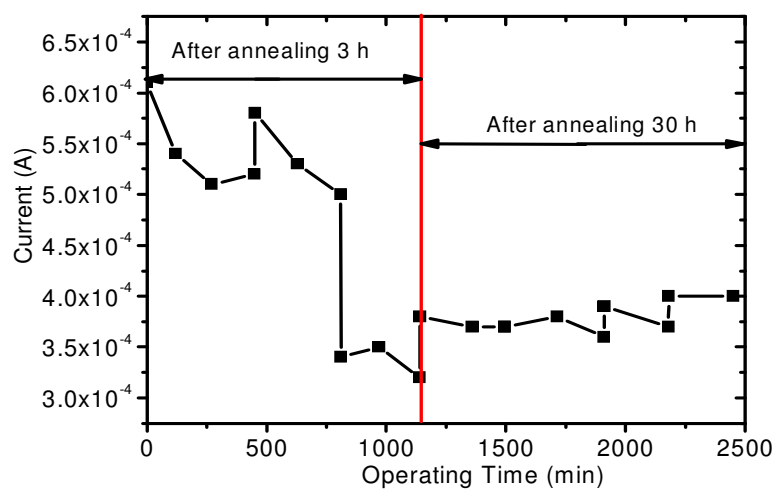


Figura 11: Grafico dell'andamento della corrente all'interno di un dispositivo OLED acceso in UHV. Il dispositivo è stato acceso per 2500 minuti a 7,5 V. I valori riportati sono relativi alla corrente misurata nei dispositivi a 10 volt di potenziale DC applicato durante l'acquisizione di curve I-V. Dopo un annealing termico di tre ore (parte sinistra del grafico) le fluttuazioni della corrente non si attenuano. Prolungando il trattamento per 30 ore (parte destra) la corrente si stabilizza.

-
- i S.Caria, E. Da Como, M. Murgia, R.zamboni J. Phys.- Cond. Mat. 18 (33): S2139-S2147 Sp. Iss. SI AUG 23 2006
 - ii M. Mandai, K. Takarda, T. Aoki, T. Fujinarni, Y. Nakanishi, Y. Hataneks, Syn. Met. 91, 1997, 12
 - iii B.J. Chen, W.Y. Lai, Z.Q. Gao, C.S Lee, S.T. Lee, W.A. Gambling, Appl. Phys. Lett. 75, 1999, 4010.
 - iv D.Z. garbuzov, V. Bulović, P.E. Burrows, S.R. Forrest, Chem. Phys. Lett., 249, 1996, 433.
 - v P.E. Burrows, S.R. Forrest, Appl. Phys. Lett., 64, 1994, 2285.
 - vi T. Lee, O.O. Park, Adv. Mater. 12, 2000, 801
 - vii J. Kim, J. Lee, C.W. Han, N.Y. Lee, I.J. Chung, 82, 2003, 4238
 - viii M.C.Sun, J.H. Jou, W.K. Weng, Y.S. Huang, Thin Solid Film, 491, 2005, 260
 - ix B.J. Chen, X.W. Sun, T.K.S. Wong, X. Hu, A. Uddin, Appl. Phys. Lett, 87, 2005, 063505.
 - x S.A. Van Slyke, C.H. Chen, C.W. Tang, Appl. Phys. Lett, 69, 1996, 2160.
 - xi J.Y. Shen, C.Y. Lee, T.H. Huang, J.T. Lin, Y. Tao, C. Chien, C. Tsai, J. J.Y. Shen, C.Y. Lee, T.H. Huang, J.T. Lin, Y. Tao, C. Chien, C. Tsai, J. Mat. Chem, 15, 2005, 2455Mat. Chem, 15, 2005, 2455

3.2. Degradazione degli Oled

Da un punto di vista applicativo è fondamentale la fabbricazione di dispositivi con elevata vita media di funzionamento. Ad esempio, nel campo dei display è richiesta una vita media non inferiore alle 10000 ore. I dispositivi OLED presentano un complesso processo di degradazione le cui dinamiche ancora non sono totalmente delineate e comprese ma il cui studio è di importanza cruciale per l'ingresso di questi dispositivi nel mercato dell'elettronica di consumo.

Nei due capitoli che seguono verranno discussi sia i meccanismi generali che portano alla degradazione degli OLED sia in particolare il fenomeno dei dark spot, che è stato affrontato direttamente nel corso del dottorato.

3.2.1 Meccanismi di degradazione negli OLED

La degradazione di un OLED può avvenire attraverso tre processi indipendenti fra di loro:

- “catastrophic failure”
- Degradazione intrinseca

- formazione di dark spot

Catastrophic failure

Prende questo nome il fenomeno che porta alla repentina diminuzione (o anche alla totale perdita) della luminescenza di un dispositivo. Ciò è in genere dovuto alla formazione di corti circuiti all'interno del dispositivo^{i, ii, iii}. Questi corti circuito sono indotti da difetti pre-esistenti sulla superficie dei film componenti il dispositivo e, anche se il loro effetto si manifesta improvvisamente, hanno uno sviluppo progressivo nel tempo, per questo vengono definiti "Progressive Electrical Shorts" (PES). Lo stesso effetto si può avere quando la temperatura all'interno del dispositivo raggiunge la temperatura di transizione vetrosa (Tg) dei semiconduttori organici^{iv, v, vi}.

Tale fenomeno può, però essere parzialmente arginato alimentando il dispositivo con corrente alternata.

Degradazione intrinseca

Per degradazione intrinseca si intende il fenomeno che porta alla graduale e inesorabile perdita di efficienza di un diodo organico. Per intrinseco si intende che è una caratteristica del materiale con cui è preparato il dispositivo, e non dipende da

fattori esterni. Sono stati formulati numerosi modelli per spiegare il fenomeno della degradazione intrinseca; i più importanti di questi modelli vedono come causa della diminuzione dell'elettroluminescenza diversi fattori quali:

Instabilità morfologica dei film organici^{vii, viii}

Instabilità del catione Alq3^{ix, x}

La migrazione dell'indio all'interno del dispositivo^{xi, xii}

La presenza di impurezze (ioniche)^{xiii, xiv, xv}

L'accumulo di cariche positive all'interno del dispositivo^{xvi, xvii}

Formazione di Dark Spot

Come suggerisce il nome stesso, la degradazione attraverso la formazione di dark spot implica la nascita e lo sviluppo di zone non emissive sulla superficie attiva dei dispositivi. La crescita di questi difetti procede abbastanza velocemente tanto che dopo poche ore di funzionamento sono visibili anche ad occhio nudo. Visto l'effetto drammatico e repentino di tale forma di degradazione la formazione di dark spot è stato il primo effetto ad essere studiato in modo sistematico^{xviii, xix, xx, xxi}. Anche in questo caso sono state proposte diverse teorie per interpretare il fenomeno.

Uno modello ampiamente accettato attribuisce la formazione

dei dark spot alla locale delaminazione del catodo che porta alla formazione di una struttura a cupola^{xxii, xxiii, xxiv, xxv, xxvi}. La formazione di cupole è in genere dovuta allo sviluppo di gas all'interno del dispositivo, ma non è ancora ben chiaro se a causa del riscaldamento per effetto joule^{xxvii, xxviii, xxix} o per via di qualche reazione elettrochimica all'interfaccia catodo\organico^{xxx, xxxi}. Altre ipotesi vedono nell'interfaccia anodo\organico^{xxxii} l'origine della delaminazione, altre ancora nei cambiamenti morfologici degli strati organici che, aumentando la rugosità del film stesso, potrebbero causare la formazione di grani che inficerebbero la corretta iniezione di cariche al catodo^{xxxiii, xxxiv}.

Anche se tutte queste teorie convergono solo nell'affermare che i dark spot sono l'evoluzione di difetti strutturali, l'origine di tali difetti e il meccanismo che porta alla loro formazione non è stata ancora determinata in modo univoco.

Sicuramente l'ossigeno e l'umidità presenti nell'atmosfera hanno un ruolo chiave in quanto con dispositivi operati in vuoto o incapsulati si registra una notevole diminuzione della formazione dark spot.

3.2.2 Studio sulla formazione dark spot

Per capire meglio le cause della formazione dei dark spot abbiamo effettuato degli esperimenti utilizzando una tecnica particolare definita SPEM (scanning photoemission microscopy) descritta precedentemente. In questo modo è stato possibile studiare la superficie dei dispositivi sia da un punto di vista morfologico sia da un punto di vista chimico.

Lo studio è stato eseguito sia su dispositivi preparati e operati in UHV sia in dispositivi messi a contatto con l'atmosfera; in questo modo è stato possibile valutare il ruolo dell'umidità e dell'ossigeno dello sviluppo dei dark spot.

In entrambi i casi i dispositivi sono stati preparati per termosublimazione in vuoto (10^{-9} mbar), con l'architettura verticale standard: un substrato trasparente di vetro su cui sono depositati 160 nm di ITO, uno strato 55 nm di α -NPB (N,N'-bis(naftalen-1-il)-N-N'-bis(fenilbenzidino) come HTM (hole transport Material), 65 nm di Alq3 (tris(8-hydroxyquinoline aluminium) con la duplice trasportatore di elettroni (ETM, Electron Transport Material) e di emettitore e 100 nm di alluminio con la funzione di catodo.

Dopo la preparazione, i dispositivi sono stati trasferiti nella camera di analisi nella quale è situato lo SPEM. Gli OLED sono

quindi stati alimentati (con corrente continua) a potenziale sempre più alto per accelerare il processo di degradazione.

Tutti i dispositivi studiati prima di essere accesi avevano la superficie del catodo piatta e chimicamente omogenea; inoltre non sono stati registrati difetti degni di nota. Gli spettri XPS mostrano, inoltre, che la superficie del catodo è contaminata da carbonio. La formazione di difetti sulla superficie dell'alluminio iniziano ad essere osservabili dopo circa 15 minuti di funzionamento a 30 V, 50 mA/cm² e con una elettroluminescenza di circa 10000 cd/m². Durante il funzionamento la temperatura del dispositivo rimane intorno ai 350K, escluse le zone nelle quali si verificano la decomposizione degli strati organici o dell'ITO.

Il primo tipo di OLED studiati sono stati quelli esposti all'aria.

In figura 1 è possibile osservare la struttura a cupola che si forma sulla superficie del catodo, molto probabilmente a causa dello sviluppo di gas che si ha all'interno del dispositivo. Durante l'acquisizione delle prime tre immagini il rivelatore era impostato sull'energia degli elettroni 2p dell'alluminio mentre il potenziale di alimentazione del dispositivo OLED veniva aumentato fino a 30 volt. Nel riquadro (3) è possibile osservare l'inizio della delaminazione dell'alluminio in una zona della "cupola". La parte scoperta è scura, indice della totale assenza

dell'alluminio in quella zona. Nel riquadro (4) si può vedere la stessa immagine del riquadro (3) ma raccolta impostando l'energia del rivelatore sull'energia degli elettroni 3d dell'indio. Si nota che la zona scura è ora diventata chiara, questo vuol dire che la delaminazione non ha coinvolto solo lo strato di alluminio ma anche gli strati organici fino a raggiungere l'indio che è lo strato più profondo. L'indio, inoltre, è presente sulla superficie del catodo anche ad una distanza di 10 micron dal centro del dark spot. Questo fa pensare ad una vera e propria esplosione, molto simile ad una eruzione vulcanica, causata nella fattispecie da una considerevole quantità di gas sviluppatasi all'interno del dispositivo.

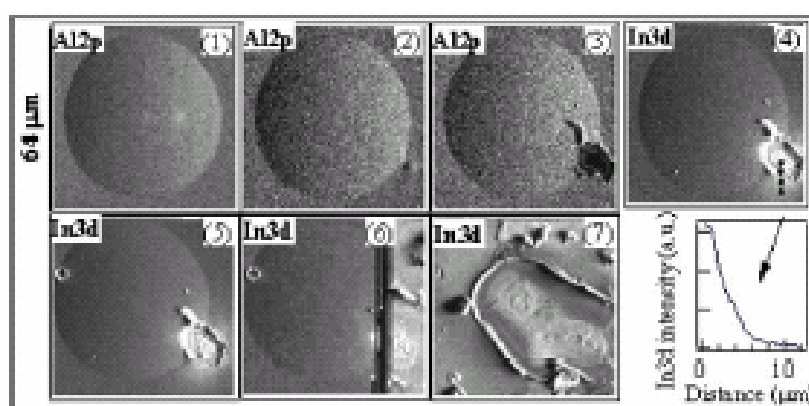


Figura 1: immagini che mostrano la struttura a cupola di una parte di alluminio delaminato che esplode mettendo a nudo lo strato di ITO sottostante.

Continuando ad alimentare il dispositivo si nota la

formazione di altri punti di rottura nella struttura a cupola [(5) e (6)] finché non si ha il totale collasso della struttura che scopre tutta la superficie dell'anodo sottostante.

Il grafico seguente (figura 2) mostra gli spettri μ -XPS raccolti in vari punti del dispositivo [(c), (e), (f), (g)] con lo spettro di un film di solo ITO (a) e con gli spettri raccolti da un dispositivo operato in aria [(b), (d)].

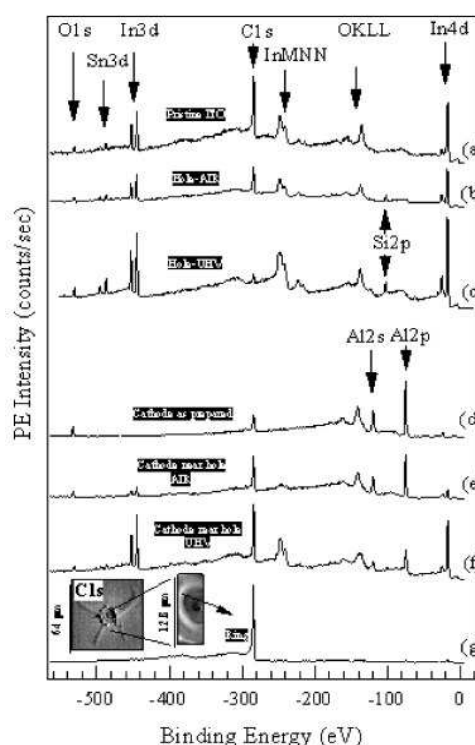


Figura 2: Spettri μ -XPS relativa a: a) Film di ITO; b) centro di un Dark Spot di un OLED acceso in aria; c) centro di un Dark Spot di un OLED acceso in UHV; d) superficie di un catodo di alluminio un dispositivo vergine; e) catodo di Al in prossimità di un dark spot in un OLED acceso in aria; f) catodo di Al in prossimità di un dark spot in un OLED acceso in UHV; g)

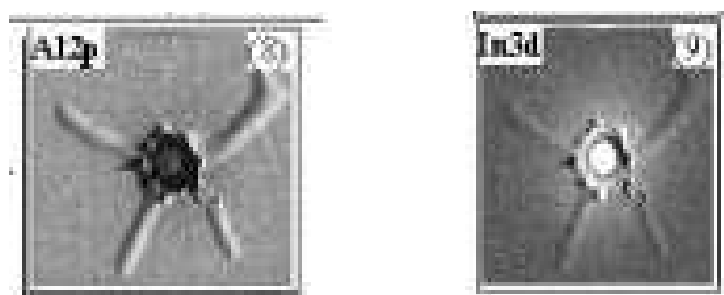


Figura 3: immagini un dark spot formatosi in un dispositivo acceso in aria

E' facilmente osservabile che gli spettri dei dark spot formati in dispositivi accesi in aria o in UHV hanno le stesse caratteristiche chimiche (b) e (c). In particolare si osserva la presenza di picchi relativi all'indio. In queste stesse zone i picchi relativi al carbonio sono molto bassi poiché anche gli strati dei semiconduttori organici (120 nm) sono stati rimossi.

La presenza di indio e di carbonio è, inoltre, osservabile sulla superficie del catodo circostante il "cratere" lasciato dal dark spot. In queste zone il segnale dell'alluminio è fortemente attenuato, e da tale attenuazione è possibile risalire allo spessore dei "detriti" che risulta essere approssimativamente di 0,5 nm.

Facendo la deconvoluzione dei picchi dell'indio si osserva inoltre che l'elemento ha cambiato stato di ossidazione (figura 4).

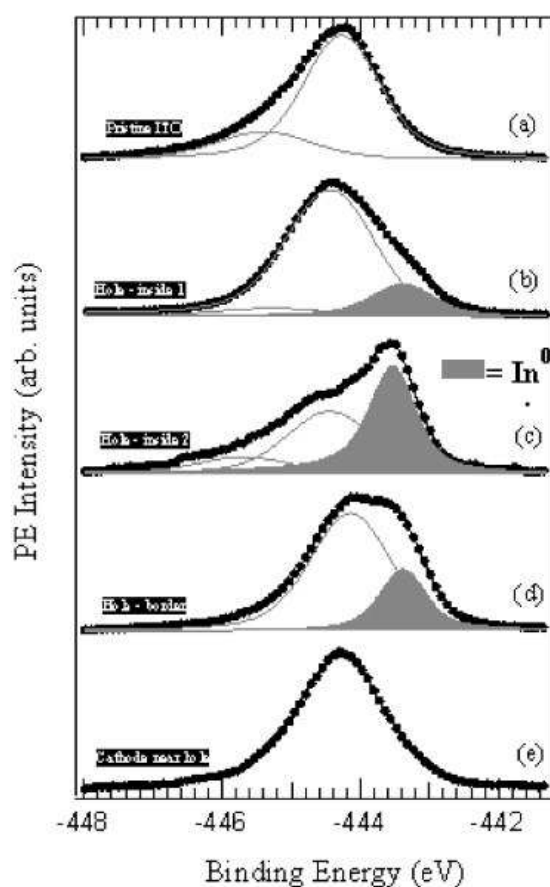


Figura 4: deconvoluzione dei picchi relativi ai fotoelettroni emessi dagli orbitali 2d dell'indio. a) ITO pristino; b) soglia; c) e d) interno del dark spot; e) catodo a $\sim 2\mu\text{m}$

Nella parte centrale del dark spot si osserva una forte quantità di indio metallico, mentre lontano dalla frattura si osserva esclusivamente l'indio sotto forma del più volatile ossido (In_2O_3). In un dispositivo tenuto sempre in UHV lo sviluppo di dark spot evolve con un meccanismo diverso: non si

nota nessun rigonfiamento del catodo ma una semplice delaminazione dell'alluminio. In figura 5 è mostrato un confronto fra due dark spot: nelle figure a) si osserva la delaminazione in un OLED tenuto sempre in UHV mentre in b) un dispositivo esposto all'aria ma operato in UHV.

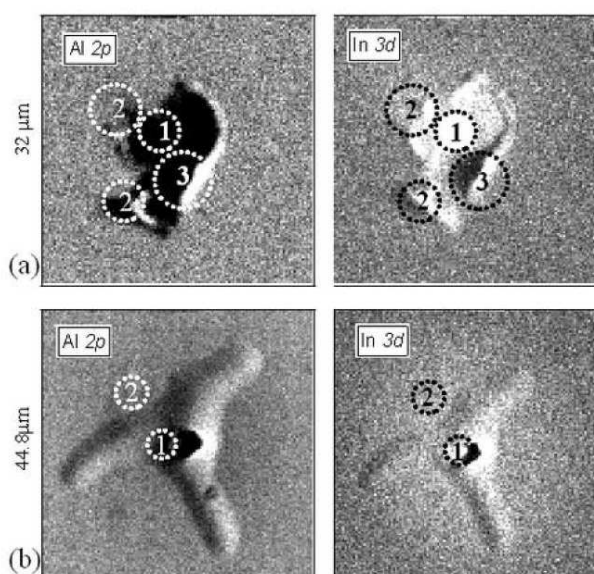


Figura 5: confronto fra i dark spot formati su due dispositivi di cui il primo tenuto sempre in UHV (a) e il secondo esposto all'aria

L'immagine 5-a (elettroni 2p dell'alluminio) mostra la tipica immagine di una frattura del catodo. L'immagine è una zona scura di dimensioni approssimative di $10 \times 14 \mu\text{m}^2$ poiché l'alluminio è stato completamente rimosso e quindi non si

registrano fotoelettroni emessi dal livello 2p. Il forte contrasto nelle zone relative al bordo del “cratere” (che è uguale nell’immagine adiacente relativa all’energia dei fotoelettroni 3d dell’indio) è dovuto alle caratteristiche topografiche della zona: il dark spot è delimitato da “bave” di alluminio rialzate rispetto alla superficie del catodo stesso. Dalla dimensione dell’ombra che si osserva nella stessa immagine (spot 3) si può stimare anche l’altezza della “bava” che raggiunge qualche micron. La distruzione del catodo ha come diretta conseguenza l’esposizione dell’anodo d’indio, come si nota dall’immagine di destra nella figura 5-a.

Un’ulteriore differenza nelle caratteristiche dei dispositivi è l’andamento della pressione parziale all’interno della camera di analisi nel momento: i dispositivi preparati e accesi in UHV non provocano nessun sensibile cambiamento della pressione di 10^{-9} mbar, mentre i dispositivi esposti al contatto dell’aria prima di essere accesi causavano, al momento della formazione dei dark spot l’aumento della pressione in camera di analisi fino a 10^{-5} mbar.

Informazioni dettagliate sulla composizione chimica della zona interna e circostante il dark spot (regioni 1 e 2 della figura 4) possono essere tratte dagli spetti XPS riportati in figura 6.

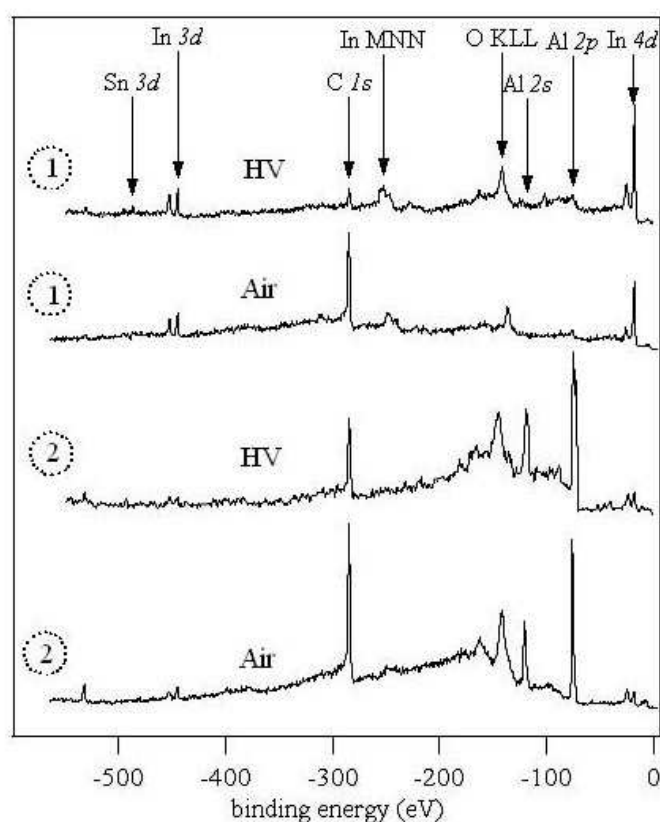


Figura 6: spettri XPS degli OLED mostrati in figura 5

In entrambi i campioni si nota la presenza di indio, carbonio e ossigeno sia intorno che all'interno della frattura presente sul catodo. Nella regione 1 l'elevata intensità dei picchi relativi all'indio indicano chiaramente che gli strati organici sono stati rimossi. La maggiore differenza che sussiste fra gli spettri dei due diversi campioni è che il campione esposto all'aria ha una forte presenza di carbonio sulla superficie.

Osservando le deconvoluzioni dei picchi dell'indio del dispositivo tenuto in UHV si nota che anche in questo caso la formazione dei dark spot si associa ad una reazione dell'ITO causando la formazione dell'indio metallico (figura 7).

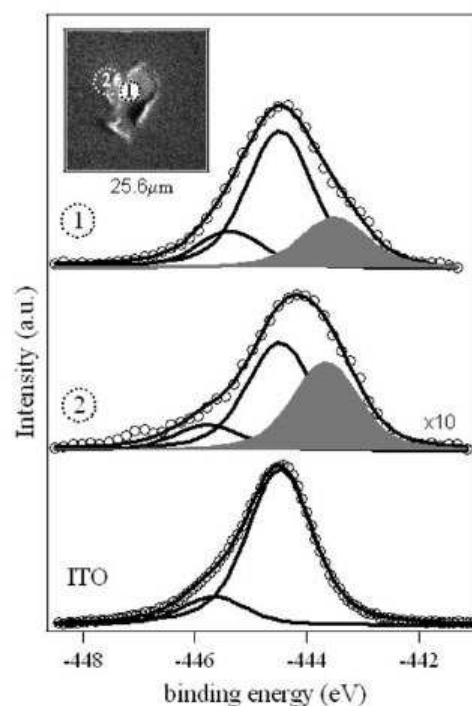


Figura 7: deconvoluzione dello spettro dell'indio di un OLED tenuto sempre in UHV

L'ingrandimento del picco relativo all'alluminio mostrato in figura 7 che confronta il catodo di un dispositivo appena fabbricato e quello in prossimità di un dark spot mostra che la

superficie attorno alla frattura, e così esposta alle specie volatili formatisi, viene ossidata.

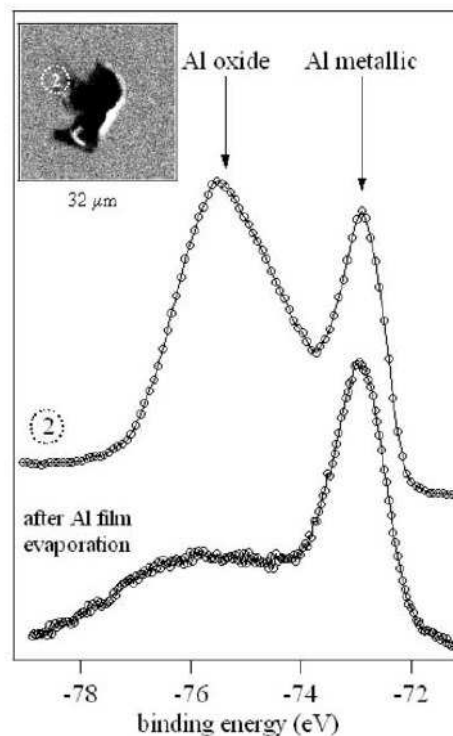


Figura 8: Picco dell'alluminio relativo ad una zona in prossimità della frattura di un dark spot confrontato con la superficie di un OLED appena preparato

Confrontando i dati ottenuti su dispositivi preparati e accesi in UHV con dispositivi venuti a contatto con l'aria prima di essere accesi, si possono trarre alcune conclusioni relative alla formazione dei dark spot.

Innanzitutto il fatto che nel caso di dispositivi tenuti sempre

in UHV non si osserva nessuna formazione di strutture a cupola sulla superficie del catodo, indica che tali strutture si generano solo ed esclusivamente quando l'umidità e l'ossigeno hanno modo di venire a contatto con la superficie del dispositivo e penetrare all'interno attraverso delle imperfezioni del catodo. Al di là di questa differenza, i dark spot che si creano hanno le stesse caratteristiche: in entrambi i casi sono delimitati da una frattura sul catodo di alluminio mentre gli strati organici e l'ITO subiscono una parziale decomposizione. I prodotti della decomposizione corrispondono ad ossidi non stechiometrici di indio (In_xO_x), frammenti organici, ossigeno e ossido di alluminio. La formazione di questo strato di ossido altera le caratteristiche fisiche dello strato di alluminio facilitandone la delaminazione.

Per questi motivi un meccanismo di degradazione dei dark spot in grado di spiegare i dati sperimentali registrati potrebbe essere il seguente. Quando i dispositivi vengono preparati e accesi in UHV senza nessun contatto con l'aria, solo locali innalzamenti della temperatura possono causare la decomposizione dell'ITO e degli strati organici causando la delaminazione dell'alluminio. In corrispondenza di locali aumenti dell'intensità della corrente la temperatura si innalza fino a centinaia di gradi centigradi, sufficienti a decomporre sia gli strati organici che l'ITO. La pressione causata dai composti volatili (contenenti carbonio, indio e ossigeno) prodotti dalla

decomposizione dei suddetti strati causa la delaminazione del catodo. La causa più probabile dei suddetti aumenti della temperatura è la presenza di imperfezioni di tipo topografico e/o strutturale sulla superficie dell'ITO: in questi punti la distanza fra anodo e catodo si riduce fino a qualche decina di nanometri rendendo verosimile la formazione di corti dove la corrente aumenta di ordini di grandezza.

Tale meccanismo è valido anche per i dispositivi esposti al contatto con l'aria; in questo caso però la reazione di degradazione è catalizzata dalla presenza sia dell'ossigeno che dell'umidità penetrati all'interno del dispositivo. In questa circostanza, inoltre, un elevato valore del campo elettrico potrebbe causare l'idrolisi dell'acqua formando idrogeno molecolare, il responsabile della formazione delle strutture a cupola sulla superficie del catodo^{xxxv}.

-
- i Burrows, P. E.; Bulovic, V.; Forrest, S. R.; Sapochak, L. S.; McCarty, D. M. Thompson, M. E. *Appl. Phys. Lett.* (1994), *65*, 2922.
 - ii Antoniadis, H.; Hueschen, M. R.; McElvain, J.; Miller, J. N.; Moon, R. L.; Roitman, D. B.; Sheats, J. R. *ANTEC'97* (1997), *724*, 1266.
 - iii Kim, Y.; Choi, D.; Lim, H.; Ha, C.-S. *Appl. Phys. Lett.* (2003), *82*, 2200.
 - iv Tokito, S.; Tanaka, H.; Taga, Y. *Appl. Phys. Lett.* (1996), *69*, 878.
 - v Tokito, S.; Tanaka, H.; Noda, K.; Okada, A.; Taga, Y. *IEEE Trans. Elec. Dev.* (1997), *44*, 1239.
 - vi Fenter, P.; Schreiber, F.; Bulovic, V.; Forrest, S. R. *Chem. Phys. Lett.* (1997), *277*, 521.
 - vii Adachi, C.; Nagai, K.; Tamoto, N. *Appl. Phys. Lett.* (1995), *66*, 2679.
 - viii Hamada, Y.; Sano, T.; Shibata, K.; Kuroki, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* (1995), *34*, L824.
 - ix Aziz, H.; Popovic, Z. D.; Hu, N. X.; Hor, A. M.; Xu, G. *Science* (1999), *283*, 1900.
 - x Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* (1987), *51*, 913. Popovic, Z.; Aziz, H.; Ioannidis, A.; Hu, N.; dos Anjos, P. N. M.
 - xi Vestweber, H.; Riess, W. *Synth. Met.* (1997), *91*, 181.
 - xii Lee, S. T.; Gao, Z. Q.; Hung, L. S. *Appl. Phys. Lett.* (1999), *75*, 1404.
 - xiii Shen, J.; Wang, D.; Langlois, E.; Barrow, W. A.; Green, P. J.; Tang, C. W.; Shi, J. *Synth. Met.* (2000), *111-112*, 233.
 - xiv Zou, D.; Yahiro, M.; Tsutsui, T. *Synth. Met.* (1997), *91*, 191.
 - xv Yahiro, M.; Zou, D.; Tsutsui, T. *Synth. Met.* (2000), *111-112*, 245.
 - xvi Kondakov, D. Y.; Sandifer, J. R.; Tang, C. W.; Young, R. H. *J. Appl. Phys.* (2003), *93*, 1108.

-
- xvii Matsumura, M.; Ito, A.; Miyamae, Y. *Appl. Phys. Lett.* (1999), *75*, 1042.
- xviii Burrows, P. E.; Bulovic, V.; Forrest, S. R.; Sapochak, L. S.; McCarty, D. M. Thompson, M. E. *Appl. Phys. Lett.* (1994), *65*, 2922.
- xix McElvain, J.; Antoniadis, H.; Hueschen, M. R.; Miller, J. N.; Roitman, D. M.; Sheats, J. R.; Moon, R. L. *J. Appl. Phys.* (1996), *80*, 6002.
- xx Kim, Y.; Choi, D.; Lim, H.; Ha, C.-S. *Appl. Phys. Lett.* (2003), *82*, 2200.
- xxi Sato, Y.; Kanai, H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* (1994), *253*, 243.
- xxii Savvate'ev, V. N.; Yakimov, A. H.; Davidov, D.; Pogreb, R. M.; Neumann, R.; Avny, Y. *Appl. Phys. Lett.* (1997), *71*, 3344.
- xxiii Aziz, H.; Popovic, Z.; Tripp, C. P.; Hu, N.; Hor, A.; Xu, G. *App. Phys. Lett.* (1998), *72*, 2642.
- xxiv Schaer, M.; Nuesch, F.; Berner, D.; Leo, W.; Zuppiroli, L. *Adv. Funct. Mater.* (2001), *11*, 116.
- xxv Liao, L. S.; He, J.; Zhou, X.; Lu, M.; Xiong, Z. H.; Deng, Z. B.; Hou, X. Y.; Lee, S. T. *J. Appl. Phys.* (2000), *88*, 2386.
- xxvi P. Melpignano, A. Baron-Toaldo, V. Biondo, S. Priante, R. Zamboni, M. Murgia, S. Caria, L. Gregoratti, A. Barinov and M. Kiskinova, *Appl. Phys. Lett.* *86* (2005) 41105.
- xxvii Do, L. M.; Han, E. M.; Niidome, Y.; Fujihira, M.; Kanno, T.; Yoshida, S.; Maeda, A.; Ikushima, A. J. *J. Appl. Phys.* (1994), *76*, 5118.
- xxviii Savvate'ev, V. N.; Yakimov, A. H.; Davidov, D.; Pogreb, R. M.; Neumann, R.; Avny, Y. *Appl. Phys. Lett.* (1997), *71*, 3344.
- xxix Ke, L.; Chua, S.-J.; Zhang, K.; Chen, P. *Appl. Phys. Lett.* (2002), *80*, 171.
- xxx Kawaharada, M.; Ooishi, M.; Saito, T.; Hasegawa, E.; *Synth. Met.* (1997), *91* 113.
- xxxi Wang, W.; Lim, S. F.; Chua, S. J.; *J. Appl. Phys.* (2002), *91*, 5712.
-

-
- xxxii Do, L.-M.; Kim, K.; Zyung, T.; Shim, H.-K.; Kim, J.-J. *Appl. Phys. Lett.* (1997), 70, 3470.
- xxxiii Etteedgui, E.; Davis, G. T.; Hu, B.; Karasz, F. E.; *Synth. Met.* (1997), 90, 73.
- xxxiv Aziz, H.; Popovic, Z.; Xie, S.; Hor, A.; Hu, N.; Tripp, C.; Xu, G. *Appl. Phys. Lett.* (1998), 72, 756.
- xxxv Gardonio S, Gregoratti L, Melpignano P, Aballe L, Biondo V, Zamboni R, Murgia M, Caria S, Kiskinova A., *Org. Ele.* 8 (1) (2007) 37-43

3.3. Ottiche Rifrattive

Oggi gli OLED sono usciti dai laboratori di ricerca per arrivare sul mercato nel campo dei display. Ma c'è un altro modo per impiegare gli OLED e per sfruttarne a fondo il forte carattere innovativo: realizzare delle nuove sorgenti di luce. Le sorgenti di luce giocano un ruolo fondamentale nella nostra vita quotidiana.

La luce è essenziale per la qualità della nostra vita, la salute, la sicurezza urbana, dal traffico alle misure di prevenzione d'incidenti e sicurezza personale nell'ambiente della città. Inoltre il "lighting" è strategico dal punto di vista socio-economico.

Ogni giorno si accendono nel mondo 30 miliardi di sorgenti luminose per un consumo di 2.100TWh per anno pari al 10-15% del consumo mondiale di energia. Questo consumo corrisponde ad una immissione nell'atmosfera di circa 1800 milioni di tons metriche di CO₂ per anno. Inoltre, alcune delle attuali sorgenti di luce contengono specie tossiche quali mercurio e terre rare che risultano gravose per la contaminazione ambientale in fase di smaltimento. La sola Francia raccoglie 80 milioni di tons per anno di rifiuti contenenti mercurio. L'attuale produzione a livello mondiale di sorgenti luminose è di 10 miliardi di pezzi per anno

ed il bisogno di lighting è previsto raddoppiare nel corso del prossimo decennio.

In questo quadro appare chiaro come per una economia sostenibile e per motivi ambientali la riduzione del consumo di energia per il lighting sia una priorità mondiale. Risulta chiaro inoltre che ciò sarà reso possibile se svilupperemo nuove sorgenti luminose altamente efficienti ed in particolare sorgenti a stato solido. Possibili candidati a questo scopo sono appunto gli OLED ed una tabella comparativa rispetto alle attuali sorgenti è riportata in tabella I.

Tabella Iⁱ

Tipo di Sorgente	Efficienza	Durata	CRI	Glare	Costo di produzione	Costo di funzionamento	Compatib. Ambientale
Incan- descenza	*	*	*****	*	*****	*	*****
Fluorescente	****	*****	****	**	**	***	*
HID	****	*****	**	*	****	****	*
Futuro potenziale per OLEDs	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****

Legenda: ***** Ottimale * Pessima

Gli OLED sono infatti dei convertitori di energia (da energia elettrica ad energia luminosa). Posseggono un'alta efficienza di conversione; le migliori "performances" attuali, non ancora le prestazioni limite, sono di circa 100 lumen/Watt e quindi altamente competitive con le migliori sorgenti luminose attualmente in commercio. Hanno il vantaggio di poter essere costruiti in pellicole ultra sottili ed inoltre, essendo di natura organica, posseggono le proprietà della plastica: leggeri, flessibili, adattabili a qualsiasi forma. Le molecole organiche elettroluminescenti sono oggi progettabili per modellazione chimica definendone le caratteristiche di emissione quali il colore desiderato. Il carattere della luce emessa dagli OLED non è di tipo resistivo come nelle comuni lampadine a filamento, ma di origine elettronica ed è potenzialmente possibile pensare di sfruttarli anche come sorgenti laser pompate elettricamente.

Alla luce di queste peculiari proprietà degli OLED è facile immaginare le svariate possibilità applicative nei multiformi settori del lighting: dall'arredo urbano, all'illuminazione per interni, a quella industriale all'impiego nel settore automotive.

In particolare in quest'ultimo, il dispositivo ceiling light (lettore carte) impone, secondo i più alti standard in vigore oggi nel campo automotive, una precisa distribuzione del campo luminoso emesso dalla sorgente.

Si deve quindi, oltre a produrre una sorgente luminosa,

integrare ad essa delle opportune micro-ottiche. Questo approccio oltre a consentire il controllo della distribuzione della luce emessa, consente anche di aumentarne l'estrazione.

Infatti per ottenere dispositivi con elevata efficienza non basta ottimizzare esclusivamente le proprietà fisiche dell'OLED e/o dei materiali che lo compongono. In particolare, iniezione e trasporto di carica elevati insieme ad un elevata efficienza di ricombinazione e decadimento radiativo degli eccitoni sono condizioni necessarie ma non sufficienti per avere dispositivi con un intensità luminosa elevata. Un ulteriore parametro essenziale è, infatti, l'efficienza di estrazione luminosa di un dispositivo: tale efficienza può essere identificata con la percentuale dei fotoni emessi da un dispositivo rispetto al numero totale dei fotoni prodotti per mezzo del decadimento radiativo degli eccitoni. Questo valore si attesta generalmente intorno al 20%^{ii,iii,iv} e la principale causa di questa perdita di fotoni è dovuta a fenomeni di guida d'onda e di riassorbimento^v (figura 1).

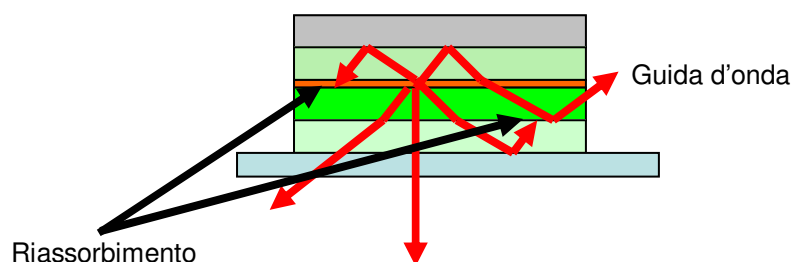


Figura1: schema raffigurante i fenomeni di “riflessione interna” e di “guida d’onda”, responsabili della perdita del 80% dell’efficienza di estrazione interna

Tali fenomeni sono dovuti al fatto che i dispositivi OLED sono costituiti da strati di materiale diversi. Tali materiali hanno indici di rifrazione diversi e per questo la traiettoria della luce generata dal dispositivo subisce delle deviazioni. A causa di queste deviazioni la luce viene convogliata verso l'esterno del dispositivo (effetto di guida d'onda) o subisce riflessioni interne successive che ne causano un parziale riassorbimento. Nella figura che segue (figura 2) viene mostrato un dispositivo OLED ad architettura standard preparato su un supporto di vetro nei nostri laboratori: è chiaramente visibile la quantità di luce che non viene emessa dalla superficie del dispositivo ma dai bordi del substrato di vetro.



Figura 2: Standard OLED costruito su un substrato di vetro in cui si può osservare il fenomeno di guida d'onda

Per aumentare l'efficienza di estrazione luminosa sono stati messi a punto diversi sistemi fra cui, ad esempio, superfici riflettenti^{vi,vii} o con particolari strutture (ad esempio reticoli di Bragg)^{viii,ix}.

Oltre ad aumentare l'efficienza di estrazione luminosa è importante riuscire a modellare la distribuzione dell'intensità luminosa nello spazio. Un dispositivo con un architettura standard ha di norma un profilo di emissione Lambertiano (figura 3), che spesso non soddisfa le richieste del mercato.

A questo scopo abbiamo eseguito degli studi^{x,xi} preparando dei dispositivi su substrato flessibile (Vitex) la cui area emettitrice è stata divisa in pixel con area di $50 \times 50 \mu\text{m}$. Nel retro dei dispositivi abbiamo applicato delle microlenti con lo scopo di raccogliere e ridirigere la luce emessa dai pixel. L'unità

replicativa delle microlenti era composta da 25 unità (5 x 5) e il disallineamento di una microlente rispetto al relativo pixel era al massimo 15 μm (figura 3).

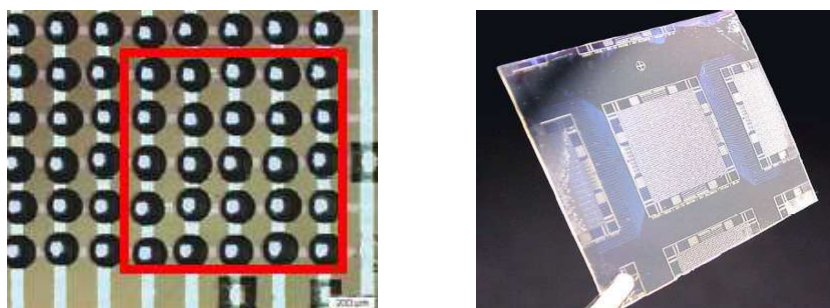


Figura 3: immagine rappresentante l'unità replicativa delle microlenti. Si nota che le microlenti non sono perfettamente allineate ai relativi pixel luminosi. A fianco un substrato flessibile di Vitex su cui sono state preparate le lenti.

Il disallineamento delle lenti non è casuale: è proprio attraverso la disposizione delle lenti all'interno dell'unità replicativa che è possibile modificare la distribuzione spaziale della luce emessa dai dispositivi. Le microlenti sono state ottenute attraverso la tecnica di “UV casting” schematizzata in figura 4.

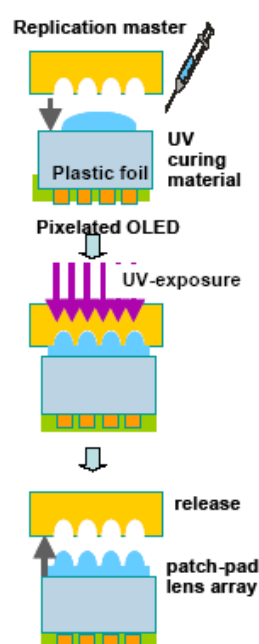


Figura 4: schema raffigurante la preparazione delle microlenti

Gli OLED preparati avevano un'architettura verticale standard ($\text{Alq}_3\text{-NPB}$) descritta precedentemente. L'efficienza di questi dispositivi è stata misurata in sfera integratrice. La figura 5 che segue mette a confronto la distribuzione spaziale di un dispositivo classico con uno su cui sono state applicate delle microlenti.

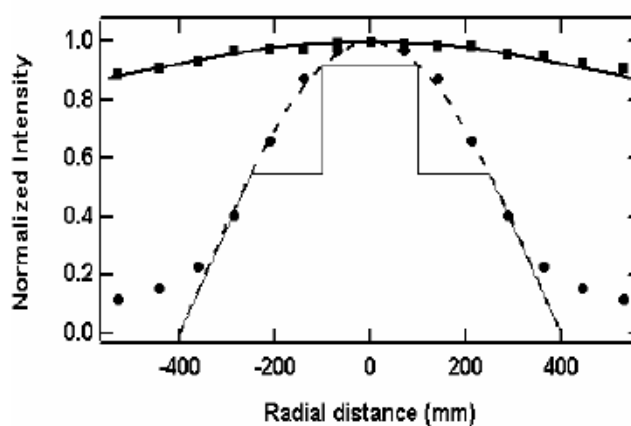


Figura 5: distribuzione spaziale della luce emessa dagli OLED: la linea continua è una distribuzione ideale lambertiana normalizzata; la linea tratteggiata è una distribuzione gaussiana; i quadrati rappresentano i punti sperimentali associati ad un OLED normali; i punti sono relativi ad un dispositivo con le ottiche rifrattive

Ai punti sperimentali sono associate le curve delle distribuzioni gaussiana e lambertiana come riferimento. Come si nota sia nel caso di un dispositivo standard, sia nel caso del dispositivo con le ottiche integrate sussiste una elevata corrispondenza con le distribuzioni teoriche.

L'ulteriore scopo dell'applicazione delle micro-ottiche è l'aumento dell'estrazione di luce dal dispositivo. In figura è mostrato il confronto fra le curve I-L (corrente-luminescenza) fra OLED con e senza microlenti.

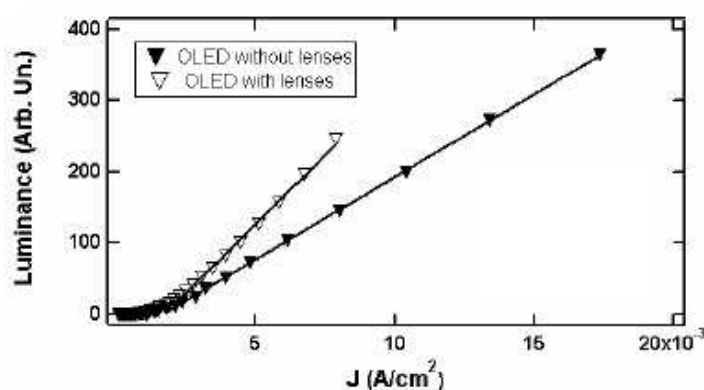


Figura 6: grafico della luminescenza verso la densità di corrente fra dispositivi con e senza microlenti

Come si può osservare l'emissione del dispositivo con le ottiche integrate è maggiore rispetto ad un dispositivo normale già a basso voltaggio (3 V), e da misure in sfera integratrice l'efficienza totale del dispositivo aumenta circa del 70%.

In figura 7 si mostra il dimostratore del dispositivo illuminante con microttiche integrate del tipo ceiling light operato a 15V in aria.



Figura 7: Prototipo di illuminatore ceiling light in funzione (estratto da ref.X, collaborazione CNR-ISMN, Seima spa, CRP, CSEM nel Progetto E!2541 FOLIA)

Conclusioni

Applicando ottiche rifrattive a dispositivi OLED siamo riusciti ad aumentare l'efficienza di estrazione nei dispositivi stessi. L'aumento registrato è stato approssimativamente il 70% rispetto ad un dispositivo normale. Le microlenti sono risultati efficaci anche nella regolazione della distribuzione spaziale della luce emessa. Entrambi questi risultati sono importanti specialmente dal punto di vista applicativo, inoltre aprono la strada ad ulteriori sviluppi. L'utilizzo delle ottiche richiede, infatti, l'ottimizzazione di vari parametri:

1. Dimensioni delle microlenti;
2. Raggio di curvatura delle microlenti;
3. Distanza delle lenti dalla sorgente;
4. Orientazione delle lenti dalla sorgente.

I suddetti possono essere sfruttati e manipolati per soddisfare diversi tipi di esigenze quali, a titolo di esempio, distribuzioni diverse da quelle da noi ottenute.

-
- i J. R. Brodrick, OIDA OLED Workshop, April 5, 2002; Source: U.S. Lighting Market Characterization, Volume I – Lighting Inventory and Energy Consumption Estimate, Draft for Review, Arthur D. Little, Arlington, VA., March 5, 2002.
 - ii N. C. Greenham, R. H. Friend and D. D. C. Bradley, *Adv. Mater.* 6, 491 (1994)
 - iii G. Gu et al., *Opt. Lett.* 22, 396 (1997)
 - iv N. Tessler, *Appl. Phys. Lett.* 77, 1897 (2000)
 - v V. Bulovic et al., *Phys. Rev. B* 58, 3730 (1998)
 - vi I. Schnitzer et al., *Appl. Phys. Lett.* 63, 2174 (1993)
 - vii B. J. Mappersson et al., *Adv. Mat.* 13, 123 (2001)
 - viii I. Schnitzer et al., *Appl. Phys. Lett.* 62, 131 (1993)
 - ix F. A. Kish Jr. and S. A. Stockman, US Patent N° 6 015719 (2000)
 - x P. Melpignano et al. *Synth. Met.* 139, 913, (2003)
 - xi P. Melpignano, V. Biondo, S. Sinesi, Michael T. Gale, Susanne Westenhöfer, M. Murgia, S. Caria and R. Zamboni; *Appl. Phys. Lett.* 88 (15), (2006), 153514

3.4. Nuovi Materiali

Come già accennato nell'introduzione, le potenzialità applicative dei semiconduttori organici sono molto ampie e per lo più non ancora esplorate, per questo sono in fase di studio nuovi materiali sia nel campo dell'optoelettronica sia per nuove applicazioni. Durante il corso del mio dottorato, con il gruppo di ricerca in cui ho lavorato abbiamo collaborato in modo sinergico con un gruppo di ricerca specializzato in sintesi organicaⁱ per valutare il potenziale applicativo dei materiali sintetizzati in questi laboratori.

I composti analizzati erano tutti a base tiofenica divisi in due categorie: composti con una struttura molecolare allungata, del tipo "rigid-rod", e composti con una struttura a **V**. I filoni di ricerca sono stati principalmente due: da un lato abbiamo esplorato le coordinate CIE di questi composti con l'obiettivo di ottenere un dispositivo con un particolare colore di emissione utile per applicazioni nel campo automotive nell'ambito di un progetto europeoⁱⁱ; dall'altro abbiamo analizzato le loro proprietà di ottica nonlineare ed in particolare la generazione di seconda armonica.

Illuminatori per indicatori di direzione posteriore in campo automotive

Le normative internazionali che regolano i dispositivi illuminanti nel settore automotive impongono dei limiti precisi per gli indicatori di direzione a seconda dei mercati europei asiatici o americani. In particolare per il continente europeo, l'emissione degli indicatori di direzione deve cadere in un intervallo preciso delle coordinate colorimetriche corrispondente al colore definito ambra.

Si ricorda che le sorgenti luminose possono essere identificate e codificate attraverso l'assegnazione di una coppia di indici. Tali indici (x e y) tengono conto della variazione di sensibilità che ha l'occhio umano in funzione della lunghezza d'onda della sorgente emettitrice ed applicandoli al diagramma di "cromaticità" CIE (Commission Internazionale de l'Enclavage) (figura 1) si ottiene effettivo colore che l'occhio umano percepisce se stimolato dalla sorgente in questione.

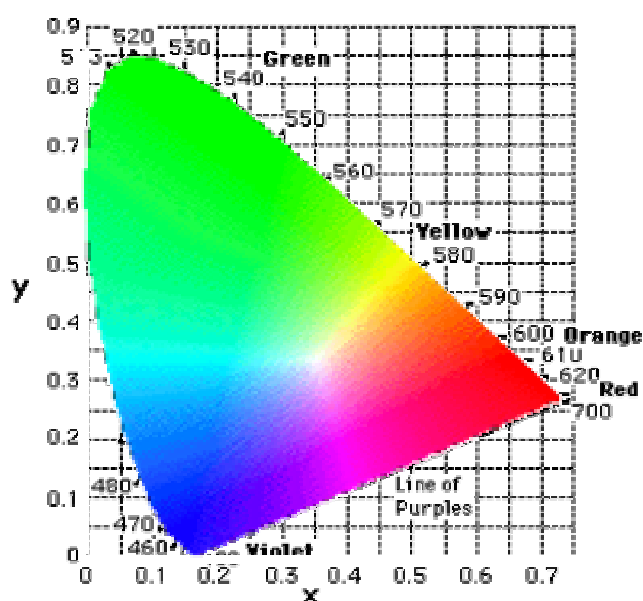


Figura 1: Diagramma di cromaticità: alle sorgenti luminose possono essere assegnate delle coordinate attraverso le quali, applicate a tale diagramma, permettono di determinare di che colore la sorgente apparirà all'occhio umano. Tali coordinate vengono determinate attraverso lo spettro di emissione dei film organici emettitori

Nell'ambito del progetto FOLIA abbiamo effettuato degli studi con l'obiettivo di preparare un dispositivo OLED che emettesse il colore ambra (figura 2).

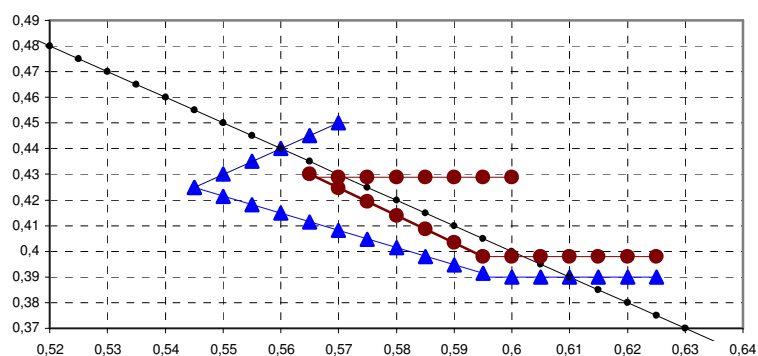
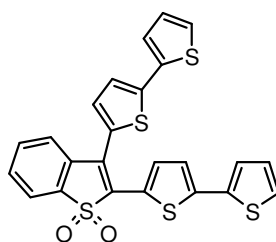
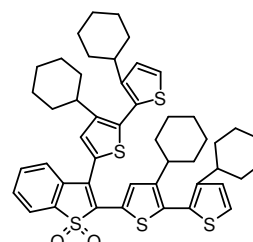


Figura 2: ingrandimento del diagramma CIE che mostra l'intervallo di coordinate che definiscono il colore "ambra". Il colore porpora mostra i limiti accettati in Europa mentre l'intervallo delimitato in blu sono i criteri di accettazione del progetto FOLIA

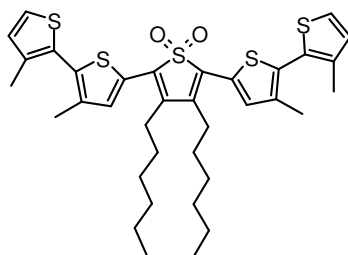
La struttura dei composti studiati è raffigurata di seguito:



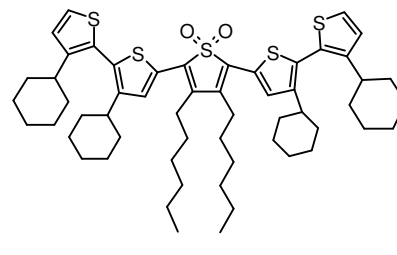
a)



b)



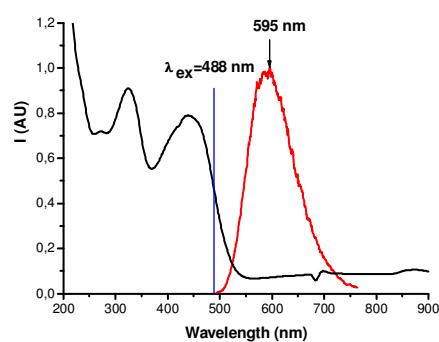
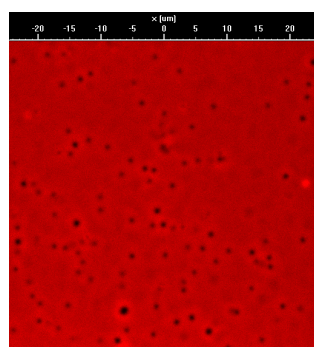
c)



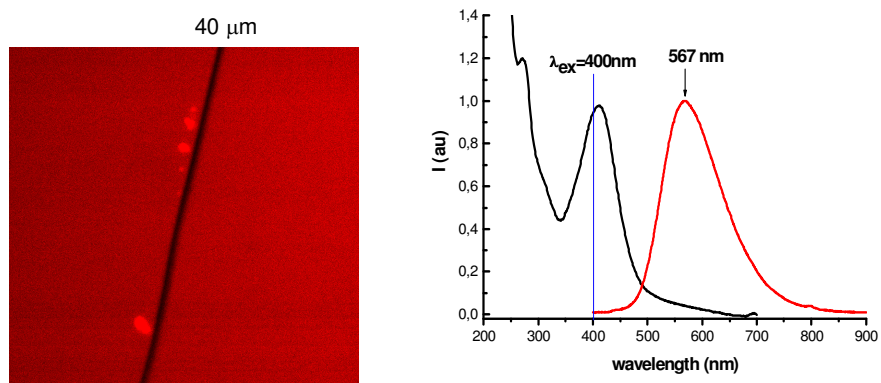
d)

- a) 2,3-Bis-(2,2'bithiophen-5-yl)-benzo[b] thiophene 1,1-dioxide
- b) 2,3-Bis-(3,3'-dicyclohexyl-[2,2']bithio-phenyl-5-yl)-benzo[b] thiophene 1,1-dioxide
- c) 2,5-Bis-(3,3'-dimethyl-[2,2']bithio-phenyl-5-yl) 3,4-Bis-hexyl-thiophene 1,1-dioxide
- d) 2,5-Bis-(3,3'-dicyclohexyl-[2,2']bithio-phenyl-5-yl) 3,4-Bis-hexyl-thiophene 1,1-dioxide

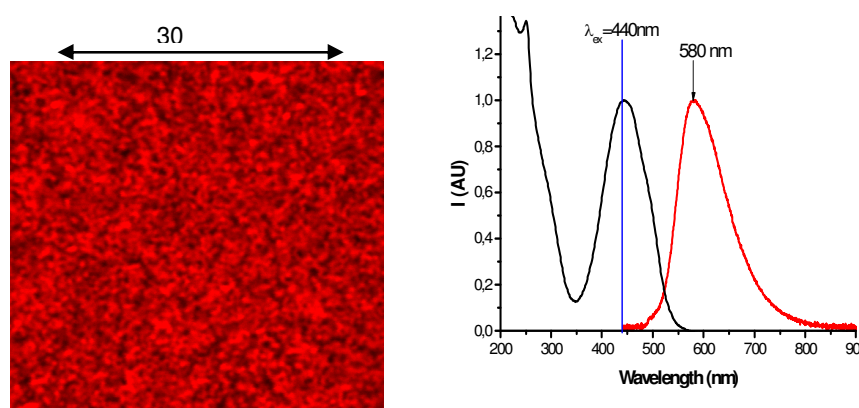
Le prime prove effettuate sono servite ad investigare le condizioni operative per depositare tali composti attraverso la termosublimazione. Successivamente per ogni film sono stati raccolti gli spettri di emissione e delle immagini al confocale per osservare la struttura superficiale. I risultati ottenuti sono di seguito riportati.



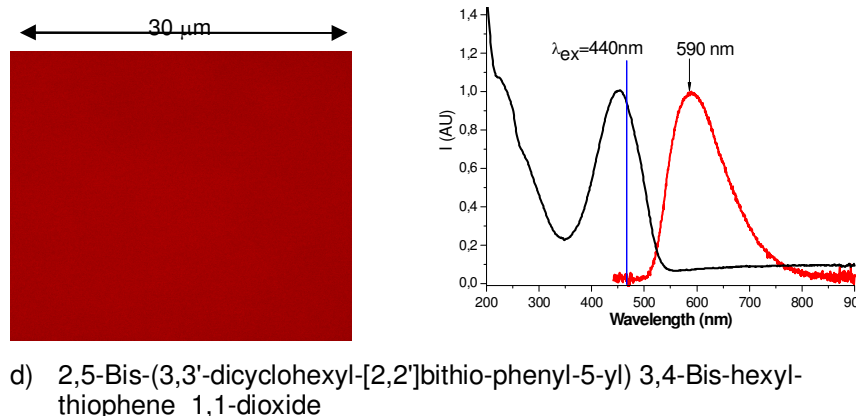
- a) 2,3-Bis-(2,2'bithiophen-5-yl)-benzo[b] thiophene 1,1-dioxide



b) 2,3-Bis-(3,3'-dicyclohexyl-[2,2']bithio-phenyl-5-yl)-benzo[b] thiophene 1,1-dioxide



c) 2,5-Bis-(3,3'-dimethyl-[2,2']bithio-phenyl-5-yl) 3,4-Bis-hexyl-thiophene 1,1-dioxide



Come si nota dalle immagini al confocale soltanto i composti b) e d) danno origine a film sottili uniformi ed omogenei, caratteristiche essenziali per poter essere impiegati nella fabbricazione di dispositivi optoelettronici. Dagli spettri ottenuti è possibile ricavare la coppia di indici x-y che identificano la posizione di questi composti nel diagramma CIE:

	a)	b)	c)	d)
x	0,533	0,460	0,518	0,526
y	0,464	0,512	0,475	0,470

Riportando i valori della tabella nel diagramma CIE è possibile valutare se qualcuno di questi sistemi molecolari rientra nei limiti imposti dalle normative per applicazioni nel campo automotive

come dispositivi illuminanti per indicatori di direzione (figura 3)

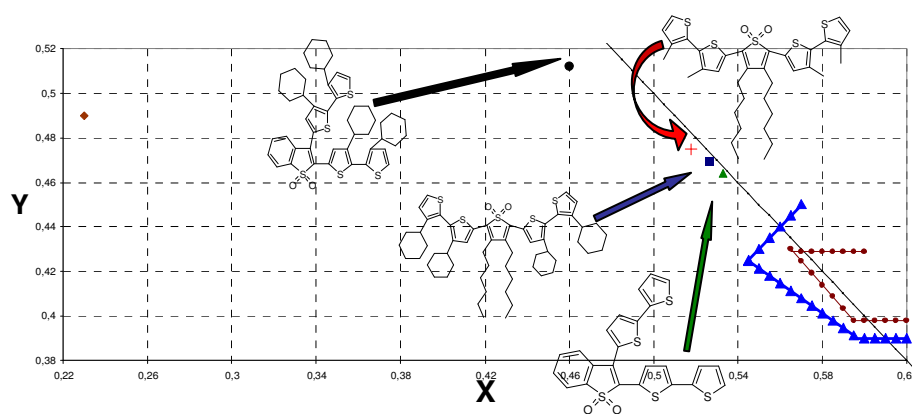


Figura 3: posizione delle molecole studiate nel diagramma CIE

Come si nota nessuno delle molecole studiate emette nel colore ambra. Si possono comunque trarre alcune conclusioni di carattere generale: l'effetto dei sostituenti ingombranti (cicloesili) ha un effetto più rilevante nelle molecole con strutture a **V**. In questo caso infatti si ha uno shift batocromico di 38 nm nello spettro di emissione, mentre nel caso delle molecole lineari quest'ultimo è di soli 10 nm. In entrambi i casi invece l'aggiunta dei cicloesili favorisce l'impaccamento e l'omogeneità dello stato solido dei composti.

Misure di attività ottica nonlineare: generazione di seconda armonica

Un ulteriore studio, anche se solo preliminare, che abbiamo effettuato su questi materiali è stato la determinazione dell'attività ottica nonlineare, in particolare della capacità di generazione di seconda armonica (SHG).

Per ragioni fondamentali di simmetria, se il sistema considerato possiede un centro di simmetria si ha un annullamento dell'effetto di SHG.

Un primo parametro di selezione consiste quindi nel considerare solo sistemi molecolari che hanno una struttura non centrosimmetrica. Delle molecole sopra riportate, solo quelle con struttura molecolare di tipo V soddisfano tale requisito. Inoltre, poiché ai fini applicativi i dispositivi devono essere a stato solido ed in film sottile, tale requisito di non centrosimmetria deve persistere anche nella fase solida.

La particolarità delle molecole con struttura molecolare a V soddisfa tale requisito di partenza ed inoltre è ragionevole ipotizzare che anche nello stato solido le condizioni di noncentrosimmetria vengano preservate per ragioni di ingombro sterico nell'impaccamento molecolare.

L'alto grado di amorficità osservato dalle misure al microscopio confocale nei film ottenuti per sublimazione in

vuoto, fa pensare che non vi siano aggregati che possono dare luogo a strutture centrosimmetriche. Una misura diretta di SHG si ottiene mediante pompaggio ottico fuori risonanza del sistema molecolare in film sottile.

Tali misure effettuate sui film da me preparati mediante il set-up sperimentale descritto in figura 4 hanno dato luogo a risultati preliminari incoraggianti.

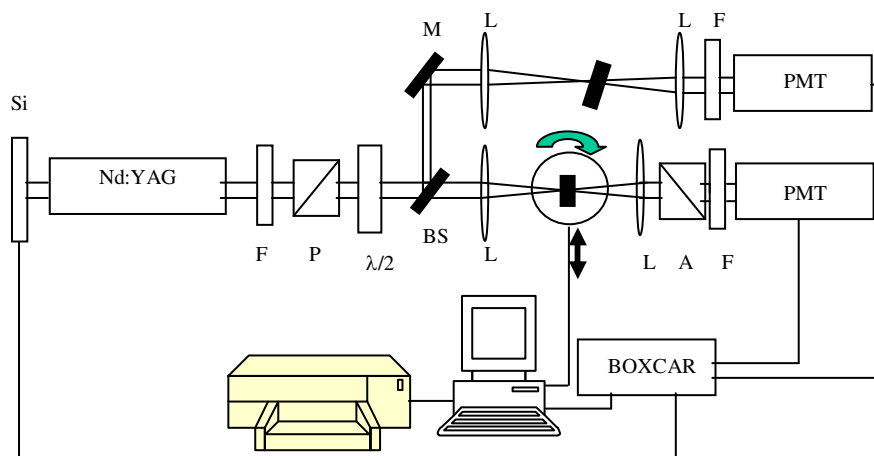
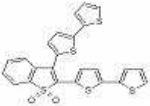
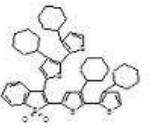


Figura 4: rappresentazione schematica del set-up usato per le misure di SHG: F- filtri, P-polarizzatori, A – analizzatori, BS – beam splitter, L – lente, PMT – fotomoltiplicatore, $\lambda/2$ – lamina lambda mezzi

In particolare per il composto 2,3-Bis-(3,3'-dicyclohexyl-[2,2']bithio-phenyl-5-yl)-benzo[b] thiophene 1,1-dioxide (come riportato nella tabella seguente) abbiamo misurato dei

coefficienti ottici nonlineari superiori a quelli del LiNbO_3 singolo cristallo che è considerato uno standard per gli attuali duplicatori di frequenza.

Sample	d_{sp} (pm/V)	d_{pp} (pm/V)
A 	2.76	7.39
B 	19.93	60.98

- i Istituto ISOF del CNR di Bologna, il gruppo di ricerca della dott.ssa Giovanna Barbarella
- ii European Commission EUREKA! Program, contract FOLIA 2541

4. Conclusioni

Domanda consiglio a chi ben si corregge.

Leonardo Da Vinci

*Alla fine, non ricorderemo le parole dei nostri nemici,
ma i silenzi dei nostri amici.*

Martin Luther King

Nel corso del dottorato ho affrontato lo studio ad ampio raggio relativo agli Organic Light Emitting Diode, meglio conosciuti come OLED. Tale studio ha riguardato il miglioramento funzionale di questi dispositivi migliorandone l'efficienza (sia interna che esterna) e la stabilità che studiandone i meccanismi di degradazione. Lo studio affrontato, oltre a fornire risultati innovativi, ha dato indicazioni utili relativi ai meccanismi fisici dei film sottili organici. Tali risultati infatti possono essere applicati infatti ad altri dispositivi optoelettronici e fotoattivi quali Organic Light Emitting Transistor (OLET), fotodiodi, celle fotovoltaiche, ecc.

Attraverso l'ottimizzazione dei parametri di crescita di film sottili in ultra alto vuoto siamo riusciti ad aumentare l'efficienza interna di dispositivi OLED cresciuti su substrati flessibili. La componente chiave dell'aumento dell'efficienza è stata l'ottimizzazione della morfologia dei film: differenziando le

dimensioni dei cristalliti all'interno dei film di Alq₃ siamo riusciti ad aumentare sia l'efficienza dell'iniezione degli elettroni (le cariche minoritarie) che l'efficienza del decadimento radiativi degli eccitoni. Nel controllo della morfologia dei film è risultato fondamentale la scelta di substrati con la morfologia adatta. Inoltre la stabilizzazione della morfologia nei film nel tempo grazie a trattamenti termici dei dispositivi ha aumentato anche la stabilità delle caratteristiche elettriche: l'apporto di energia termica ai dispositivi ha catalizzato il raggiungimento della struttura più stabile dei film organici stabilizzandone le proprietà di trasporto di carica.

Per aumentare l'efficienza esterna degli OLED abbiamo applicato ai substrati flessibili di Vitex una matrice di microlenti che ha apportato l'aumento dell'80% della luce emessa. Con questa matrice, inoltre, siamo riusciti a regolare anche il profilo dell'emissione.

Lo studio della formazione dei dark spot ci ha invece permesso di capire uno dei principali motivi della degradazione dei dispositivi: imperfezioni sulla superficie dell'ITO insieme alla funzione catalitica delle molecole di acqua e di ossigeno adsorbite generano delle delaminazioni dell'anodo di alluminio.

Infine abbiamo iniziato degli studi preliminari di nuove molecole per applicazioni nell'ambito dell'optoelettronica e dell'ottica non lineare.

5. Riferimenti

Un uomo in grado di pensare non è sconfitto anche quando lo è sul serio.

Milan Kundera

*Sono sbalordito dalla gente che vuole 'conoscere' l'universo,
quando è già abbastanza difficile non perdersi nel quartiere cinese.*

Woody Allen

1. M. Pope, C. E. Swenberg; "Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers", 1999, Oxford University Press
2. G. Destriau, *J. Chem. Phys.*, 1936, 55, 587
3. M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnate, *J. Chem. Phys.*, 1963, 38, 2042
4. C. W. Tang, S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51, 913
5. J. H. Burroughess, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B.

- Holmes, *Nature*, 1990, 347, 539.
6. S.R. Forrest, P.E. Burrows, E.I. Haskai, F.F. So, *Phys.Rev. B* 49 (1994) 11309
7. S.R. Forrest, *Chem. Rev.* 97 (1997) 1793
8. T. Wilson, *Confocal Microscopy*, Academic Press, London, 1990
9. M. Schrader, S.W. Hell, H.T.M. van der Voort, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 3644
10. M.A. Loi, E. Da Como, R. Zamboni, M. Muccini, *Synth. Met.* 139 (2003) 687
11. "Handbook on Synchrotron Radiation" edited by Ernst-Ekhard Kock – North Holland (1983)
12. "Synchrotron Radiation Research" edited by H. Winick – S. Doniach – Plenum Press (1980)
13. J. Kirz and H. Rarback, *Review of Scientific Instruments* 56 (1985) 1-13.

- 14.C. David and A. Souvorov, Review of Scientific Instruments 70 (11) (1999) 4168 – 4173.
- 15.Y. Shirota, Y. Kuwabara, H. Inada, Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 807
- 16.T.M. Brown, J.S. Kim, R.H. Friend, F. Cacialli, R. Daik, W.J. Feast, Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 1679
- 17.L.S. Hung, C.W. Tang, M.G. Mason, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 152
- 18.G.E. Jabbour, V. Kawabe, S.E. Shaheen, J.F. Wang, M.M. Morrell, B. Kippelen, N. Peyghambarian, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 1762
- 19.E.W. Forsythe, M.A. Abkowitz, Y. Gao, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 3948.
- 20.T. Sano, Y. Nishio, Y. Hamada, H. Takahashi, T. Usuki, K. Shibata, J. Mater. Chem. 10 (2000) 157

- 21.Y. Liu, J. Guo, J. Feng, H. Zhang, Y. Li, Y. Wang, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 2300
- 22.J. Kido, T. Matsumoto, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 2866
- 23.H. Nakamura, H. Ikeda, H. Kawamura, H. Higashi, H. Tokailin, K. Fukuoka, C. Hosokawa, T. Kusumoto, SID Digest, 1999, p. 180
- 24.M. Pfeiffer, A. Beyer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 3202.
- 25.X. Zhou, M. Pfeiffer, J. Blochwitz, A. Werner, A. Nollau, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 410.
- 26.M.A. Baldo, M.E. Thompson, S.R. Forrest, Nature 403 (2000) 750
- 27.C.C. Wu, C.I. Wu, J.C. Sturm, A. Kahn, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 1348
- 28.S.Carla, E. Da Como, M. Murgia, R.Zamboni J. Phys Cond. Mat. 18 (33): S2139-S2147 Sp. Iss. SI AUG 23 2006

- 29.M. Mandai, K. Takarda, T. Aoki, T. Fujinarni, Y. Nakanishi, Y. Hataneks, Syn. Met. 91, 1997, 12
- 30.B.J. Chen, W.Y. Lai, Z.Q. Gao, C.S Lee, S.T. Lee, W.A. Gambling, Appl. Phys. Lett. 75, 1999, 4010.
- 31.D.Z. garbuzov, V. Bulović, P.E. Burrows, S.R. Forrest, Chem. Phys. Lett., 249, 1996, 433.
- 32.P.E. Burrows, S.R. Forrest, Appl. Phys. Lett., 64, 1994, 2285.
- 33.T. Lee, O.O. Park, Adv. Mater. 12, 2000, 801
- 34.J. Kirn, J. Lee, C.W. Han, N.Y. Lee, I.J. Chung, 82, 2003, 4238
- 35.M.C.Sun, J.H. Jou, W.K. Weng, Y.S. Huang, Thin Solid Film, 491, 2005, 260
- 36.B.J. Chen, X.W. Sun, T.K.S. Wong, X. Hu, A. Uddin, Appl. Phys. Lett, 87, 2005, 063505.

37. S.A. Van Slyke, C.H. Chen, C.W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, 69, 1996, 2160.
38. J.Y. Shen, C.Y. Lee, T.H. Huang, J.T. Lin, Y. Tao, C. Chien, C. Tsai, J. J.Y. Shen, C.Y. Lee, T.H. Huang, J.T. Lin, Y. Tao, C. Chien, C. Tsai, *J. Mat. Chem*, 15, 2005, 2455
Mat. Chem, 15, 2005, 2455
39. Burrows, P. E.; Bulovic, V.; Forrest, S. R.; Sapochak, L. S.; McCarty, D. M. Thompson, M. E. *Appl. Phys. Lett.* (1994), 65, 2922.
40. Antoniadis, H.; Hueschen, M. R.; McElvain, J.; Miller, J. N.; Moon, R. L.; Roitman, D. B.; Sheats, J. R. *ANTEC'97* (1997), 724, 1266.
41. Kim, Y.; Choi, D.; Lim, H.; Ha, C.-S. *Appl. Phys. Lett.* (2003), 82, 2200.
42. Tokito, S.; Tanaka, H.; Taga, Y. *Appl. Phys. Lett.* (1996), 69, 878.
43. Tokito, S.; Tanaka, H.; Noda, K.; Okada, A.; Taga, Y. *IEEE Trans. Elec. Dev.* (1997), 44, 1239.

44. Fenter, P.; Schreiber, F.; Bulovic, V.; Forrest, S. R. *Chem. Phys. Lett.* (1997), 277, 521.
45. Adachi, C.; Nagai, K.; Tamoto, N. *Appl. Phys. Lett.* (1995), 66, 2679.
46. Hamada, Y.; Sano, T.; Shibata, K.; Kuroki, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* (1995), 34, L824.
47. Aziz, H.; Popovic, Z. D.; Hu, N. X.; Hor, A. M.; Xu, G. *Science* (1999), 283, 1900.
48. Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* (1987), 51, 913. Popovic, Z.; Aziz, H.; Ioannidis, A.; Hu, N.; dos Anjos, P. N. M.
49. Vestweber, H.; Riess, W. *Synth. Met.* (1997), 91, 181.
50. Lee, S. T.; Gao, Z. Q.; Hung, L. S. *Appl. Phys. Lett.* (1999), 75, 1404.
51. Shen, J.; Wang, D.; Langlois, E.; Barrow, W. A.; Green, P. J.; Tang, C. W.; Shi, J. *Synth. Met.* (2000), 111-112,

233.

52. Zou, D.; Yahiro, M.; Tsutsui, T. *Synth. Met.* (1997), *91*, 191.

53. Yahiro, M.; Zou, D.; Tsutsui, T. *Synth. Met.* (2000), *111-112*, 245.

54. Kondakov, D. Y.; Sandifer, J. R.; Tang, C. W.; Young, R. H. *J. Appl. Phys.* (2003), *93*, 1108.

55. Matsumura, M.; Ito, A.; Miyamae, Y. *Appl. Phys. Lett.* (1999), *75*, 1042.

56. Burrows, P. E.; Bulovic, V.; Forrest, S. R.; Sapochak, L. S.; McCarty, D. M. Thompson, M. E. *Appl. Phys. Lett.* (1994), *65*, 2922.

57. McElvain, J.; Antoniadis, H.; Hueschen, M. R.; Miller, J. N.; Roitman, D. M.; Sheats, J. R.; Moon, R. L. *J. Appl. Phys.* (1996), *80*, 6002.

58. Kim, Y.; Choi, D.; Lim, H.; Ha, C.-S. *Appl. Phys. Lett.* (2003), *82*, 2200.

59. Sato, Y.; Kanai, H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* (1994), 253, 243.
60. Savvate'ev, V. N.; Yakimov, A. H.; Davidov, D.; Pogreb, R. M.; Neumann, R.; Avny, Y. *Appl. Phys. Lett.* (1997), 71, 3344.
61. Aziz, H.; Popovic, Z.; Tripp, C. P.; Hu, N.; Hor, A.; Xu, G. *App. Phys. Lett.* (1998), 72, 2642.
62. Schaer, M.; Nuesch, F.; Berner, D.; Leo, W.; Zuppiroli, L. *Adv. Funct. Mater.* (2001), 11, 116.
63. Liao, L. S.; He, J.; Zhou, X.; Lu, M.; Xiong, Z. H.; Deng, Z. B.; Hou, X. Y.; Lee, S. T. *J. Appl. Phys.* (2000), 88, 2386.
64. P. Melpignano, A. Baron-Toaldo, V. Biondo, S. Priante, R. Zamboni, M. Murgia, S. Caria, L. Gregoratti, A. Barinov and M. Kiskinova, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 41105.
65. Do, L. M.; Han, E. M.; Niidome, Y.; Fujihira, M.; Kanno, T.; Yoshida, S.; Maeda, A.; Ikushima, A. J. *J. Appl. Phys.*

(1994), 76, 5118.

66. Savvate'ev, V. N.; Yakimov, A. H.; Davidov, D.; Pogreb, R. M.; Neumann, R.; Avny, Y. *Appl. Phys. Lett.* (1997), 71, 3344.

67. Ke, L.; Chua, S.-J.; Zhang, K.; Chen, P. *Appl. Phys. Lett.* (2002), 80, 171.

68. Kawaharada, M.; Ooishi, M.; Saito, T.; Hasegawa, E.; *Synth. Met.* (1997), 91 113.

69. Wang, W.; Lim, S. F.; Chua, S. J.; *J. Appl. Phys.* (2002), 91, 5712.

70. Do, L.-M.; Kim, K.; Zyung, T.; Shim, H.-K.; Kim, J.-J. *Appl. Phys. Lett.* (1997), 70, 3470.

71. Ette'dgui, E.; Davis, G. T.; Hu, B.; Karasz, F. E.; *Synth. Met.* (1997), 90, 73.

72. Aziz, H.; Popovic, Z.; Xie, S.; Hor, A.; Hu, N.; Tripp, C.; Xu, G. *Appl. Phys. Lett.* (1998), 72, 756.

73. Gardonio S, Gregoratti L, Melpignano P, Aballe L, Biondo V, Zamboni R, Murgia M, Caria S, Kiskinova A., *Org. Ele.* 8 (1) (2007) 37-43
74. J. R. Brodrick, OIDA OLED Workshop, April 5, 2002; Source: U.S. Lighting Market Characterization, Volume I – Lighting Inventory and Energy Consumption Estimate, Draft for Review, Arthur D. Little, Arlington, VA., March 5, 2002.
75. N. C. Greenham, R. H. Friend and D. D. C. Bradley, *Adv. Mater.* 6, 491 (1994)
76. G. Gu et al., *Opt. Lett.* 22, 396 (1997)
77. N. Tessler, *Appl. Phys. Lett.* 77, 1897 (2000)
78. V. Bulovic et al., *Phys. Rev. B* 58, 3730 (1998)
79. Schnitzer et al., *Appl. Phys. Lett.* 63, 2174 (1993)
80. B. J. Mappersson et al., *Adv. Mat.* 13, 123 (2001)
81. Schnitzer et al., *Appl. Phys. Lett.* 62, 131 (1993)

82.F. A. Kish Jr. and S. A. Stockman, US Patent N° 6 015719 (2000)

83.P. Melpignano et al. Synth. Met. 139, 913, (2003)

84.P. Melpignano, V. Biondo, S. Sinesi, Michael T. Gale, Susanne Westenhöfer, M. Murgia, S. Caria and R. Zamboni; Appl. Phys. Lett. 88 (15), (2006), 153514